ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

117. BAND

ELFTES UND ZWÖLFTES HEFT

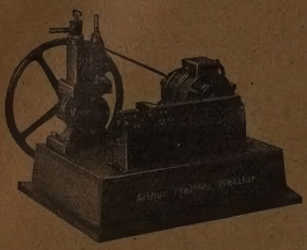
MIT 9 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1939

Z. anal. Chem.

Pfeiffer's

Labovac-Pharma-Pumpe D.R.P.



mit Universalmotor

ist die

Laboratoriums-Kleinpumpe für Vakuum und Druckluft

Schneller und bequemer Ölwechsel

Vakuum 0,05 mm Hg · Druck 1 atü · Saugleistungen 2—4 cbm/st

Außerdem: 50 Typen Hochvakuumpumpen

Arthur Pfeiffer, Wetzlar C 34

Band 117 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 11 u. 12

Originalabhandlungen.

Seite

Roelen, Lieselotte, Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid in Aluminium, Tonerde, Tonerde-Hydrat und Aluminat-Laugen (mit 1 Abbildung) 385

Mahr, C. und **Ohle, Hertha,** Maßanalytische Bestimmung von Chlorat und Bromat 389

Zocher, H. und **Saechtling, Hj.,** Kritische Untersuchungen zur Analyse von Hyposulfit-Präparaten 392

Schulek, E. und **Rózsa, P.,** Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption (mit 2 Abbildungen) 400

Jackerott, K. A. und **Reimers, F.,** Quantitative Bestimmung von Nicotinsäurediäthylamid und Phthalsäure-bis-diäthylamid . . . 415

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Phosphor, Phosphorsäure (W. Rathje. F. Fichter und E. Jenny. K. N. Moros) 420

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Bestimmung charakteristischer Gruppen (M. Freed und A. M. Wynne. E. P. Clark. G. R. Clemo und J. McL. Macdonald. A. S. Galloway und J. Read. J. Clark und J. Read) . . . 424

Fortsetzung III. Umschlageeits

Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid in Aluminium, Tonerde, Tonerde-Hydrat und Aluminat-Laugen.

Von

Lieselotte Roelen.

Analytisches Versuchslaboratorium der Vereinigten Aluminium-Werke, Lautawerk.

[Eingegangen am 15. Juli 1939.]

Die colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid (Methode von G. Holder und H. Ginsberg[1]) hat bei der Nachprüfung und weiteren Überarbeitung zu einigen praktischen Ergebnissen geführt, über die im nachfolgenden berichtet werden soll.

Die Methode beruht darauf, daß alkalische eisenhaltige Lösungen bei Zusatz von Natriumsulfid durch kolloidales Schwefeleisen blaugrün gefärbt werden. Diese Färbungen gehorchen streng dem Gesetz von Lambert-Beer und ermöglichen somit eine einwandfreie Colorimetrie. Die Methode ist damit allgemein anwendbar. Wir benutzen das Pulfrich-Photometer der Firma Zeiss.

Die Sulfidmethode läßt sich zur Bestimmung des Eisens in Aluminium an Stelle der bekannten titrimetrischen Methoden anwenden. Praktische Bedeutung hat sie aber nur bei der Bestimmung kleiner Eisengehalte, wie sie beispielsweise in Tonerde und Reinst-Aluminium vorkommen ($< 0{,}05\%$ Fe); andernfalls führen titrimetrische Methoden rascher zum Ziel.

Die Eisenbestimmung in Tonerde nach der Sulfidmethode bietet praktisch einige Schwierigkeiten, da hierzu der Aufschluß mit Kaliumbisulfat im Korundtiegel durchgeführt werden muß. Meist löst sich die Schmelze nicht klar, weil Al_2O_3-Teilchen aus dem Tiegel herausgelöst werden. Ferner erfolgt die Reduktion des Eisens bei der höheren Salzkonzentration der Analysenlösung langsamer, und infolgedessen muß die Wartezeit nach Zugabe des Reagenses verdoppelt werden.

[1]) H. Ginsberg, Angew. Chem. **51**, 663 (1938). Die an dieser Stelle erwähnten Schwierigkeiten in der Erhaltung der Farbkonstanz konnten auf zu hohe Salzkonzentration in der Analysenlösung zurückgeführt werden. Bei geeigneter Wahl der Bedingungen hat sich die Methode als zuverlässig erwiesen.

Besonders wertvoll erscheint uns nach den vorliegenden Ergebnissen die Anwendung der Sulfidmethode bei der Betriebskontrolle von Aluminatlaugen und Tonerdehydrat. Hier zeichnet sich die Methode durch besonders einfache und schnelle Durchführbarkeit aus.

Nachfolgend werden Angaben über die Aufstellung der Eichkurve gemacht und die genauen Arbeitsvorschriften sowie einige Beleganalysen mitgeteilt.

Aufstellen der Eichkurve.

Die Eichkurve kann mit einer Ferri- oder Ferrosalzlösung aufgestellt werden. Die Überführung in eine einheitliche Oxydationsstufe ist nicht erforderlich. Wir haben eine schwach saure Eisenlösung aus Mohrschem Salz hergestellt, die in 1 *ccm* 0,04 *mg* Fe_2O_3 enthielt. Von dieser Lösung wurden 1, 2, 3 bis 10 *ccm* in 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert und mit 5 *ccm* 5%iger Natriumtartratlösung versetzt. Unter Umschütteln wurde tropfenweise 2 n-Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zugegeben und mit 5 *ccm* 10%iger Natriumsulfidlösung angefärbt. Die Reagenzien müssen täglich frisch angesetzt werden. Die anfänglich braune Farbe der Lösung geht rasch in eine blaugrüne über. Nach einer Wartezeit von 15 Min. wird zur Marke aufgefüllt und gegen Wasser gemessen. Die Farbe ist mehrere Stunden konstant. Wir haben die Eichkurve für Filter S 61 und Hg 436 aufgestellt, da die typische Farbkurve hier zwei Absorptionsmaxima zeigt (Abb. 48). Obschon die Eichkurve, gemessen mit Filter S 61, etwas steiler verläuft, ist es doch für verschiedene Beobachter leichter, im violetten Licht statt im roten zu messen. Die Kurven verlaufen geradlinig.

Arbeitsvorschriften.

Erforderliche Reagenzien:

5%ige Natriumtartratlösung
10%ige Natriumsulfidlösung } täglich frisch anzusetzen.
2 n-Natronlauge.

Meßbereich: 0,005—0,3 *mg* Fe/100 *ccm*.

Ausführung:

I. Aluminium.

1—2 *g* Aluminiumspäne werden nach J. Otis Handy[1]) gelöst und abgeraucht; ausgeschiedenes Siliciumdioxyd wird abfiltriert und die Lösung im Meßkolben (je nach dem Eisengehalt auf 100—500 *ccm*) bis zur Marke aufgefüllt. Von der Analysenlösung werden 2—25 *ccm* (der darin enthaltene Eisengehalt kann 0,005—0,3 *mg* Fe betragen) in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert. Dann gibt man 5 *ccm* Natriumtartratlösung zu und unter Umschütteln tropfenweise Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmuspapier). Dann fügt man 5 *ccm* Natrium-

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **45**, 244 (1906). — 2 *g* Einwage + 45 *ccm* Mischsäure + tropfenweise 15 *ccm* HCl (konz.), ohne Erwärmung!

sulfidlösung zu und schüttelt um. Nach 15 Min. wird bis zur Marke aufgefüllt. Die Lösung wird mit Filter Hg 436 oder S 61 gegen Wasser gemessen. (Die Lösung darf keine Schwermetalle wie Blei und Kupfer enthalten.)

II. Tonerde.

2 *g* Tonerde werden mit 40 *g* Kaliumbisulfat (oder 5 *g* Tonerde mit 80 *g* Kaliumbisulfat) im Korundtiegel aufgeschlossen; die Schmelze wird nach Erkalten in etwa 300 *ccm* Wasser + 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) gelöst. Die Lösung wird dann im 500 *ccm*-Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt. Von der Analysenlösung werden je nach Eisengehalt 2—25 *ccm*

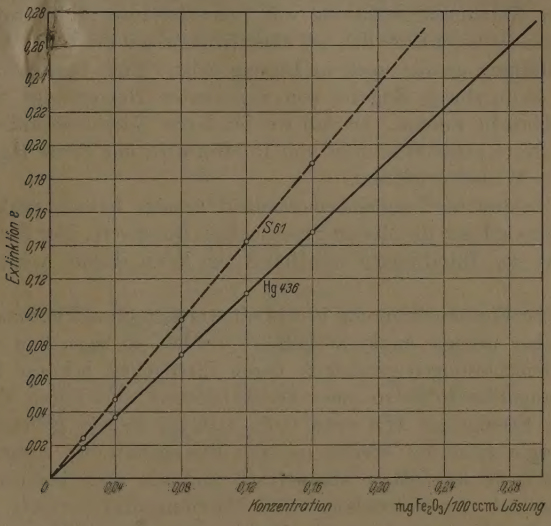


Abb. 48.

Entnommen der Arbeit von H. Ginsberg, Angew. Chem. 51, 667, Abb. 7 (1938).

in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert. Dann gibt man 5 *ccm* Natriumtartratlösung zu und tropfenweise Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion (Lackmuspapier) hinzu. Hierauf fügt man 5 *ccm* Natriumsulfidlösung zu und schüttelt um. Nach einer Wartezeit von $^1/_2$ Stde. wird zur Marke aufgefüllt und gegen einen Blindversuch, der in gleicher Weise wie die Analysenlösung vorbereitet worden ist, mit Filter Hg 436 oder S 61 colorimetriert.

III. Tonerdehydrat.

1 *g* Tonerdehydrat wird im 100 *ccm*-Meßkolben mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) gelöst. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt. Von der Lösung werden 25 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert.

(Bei hohem Siliciumdioxydgehalt löst sich das Hydrat nicht klar. Die Lösung muß dann durch ein trockenes Filter filtriert werden; vom Filtrat werden 25 *ccm* in einen 100 *ccm*-Meßkolben abpipettiert.)

Es werden dann 5 *ccm* Natriumtartratlösung zugegeben. Unter ständigem Umschütteln läßt man Natronlauge zutropfen, bis das ausfallende Aluminiumhydroxyd wieder vollkommen gelöst ist. Nun fügt man 5 *ccm* Natriumsulfidlösung zu und schüttelt um. Nach 15 Min. wird zur Marke aufgefüllt und mit Filter Hg 436 oder S 61 gemessen.

IV. Aluminatlaugen.

2—5 *ccm* Lauge werden im 100 *ccm*-Meßkolben nach einem Zusatz von 5 *ccm* Natriumtartratlösung mit Schwefelsäure (1:5) tropfenweise versetzt, bis die beim Einfallen des Säuretropfens entstehende Aluminiumhydroxydfällung gerade noch in Lösung geht. Eine bestehenbleibende Trübung kann durch Zugabe von verdünnter Natronlauge wieder in Lösung gebracht werden. Darauf werden 5 *ccm* Natriumsulfidlösung zugegeben. Nach einer Wartezeit von 15 Min. wird mit Filter Hg 436 oder S 61 gegen Wasser gemessen.

Wie zahlreiche Vergleichsmessungen gezeigt haben, erübrigt sich für Betriebsanalysen die Messung gegen einen Blindwert. Der Extinktionskoeffizient des Blindwertes war 0,008; er kann darum vernachlässigt werden.

Soll die Eisenbestimmung in Aluminatlaugen ohne Photometer noch rascher, aber weniger exakt ausgeführt werden, so kann dies mit Hilfe von Vergleichslösungen geschehen, deren Eisengehalt bekannt ist. Eine titrierte angesäuerte Ferro- oder Ferrisalzlösung wird durch Verdünnen auf einen Eisengehalt von etwa 0,02—0,03 *mg* Fe/*ccm* gebracht. Von dieser Vergleichslösung werden je nach Eisengehalt der Aluminatlauge 1—10 *ccm* in Neßlergläser abpipettiert und wie oben beschrieben mit Natriumtartrat, 2 n-Natronlauge und Natriumsulfid versetzt. Gleichzeitig werden 2—5 *ccm* Lauge in Neßlergläsern zur Colorimetrie vorbereitet. Nach 15 Min. wird auf 100 *ccm* aufgefüllt, umgeschüttelt und durch Vergleich der Farbe der Analysenlösung mit den Farben der Vergleichslösungen der Eisengehalt ermittelt.

Beleganalysen.

I. Aluminium.

Lfde. Nr.	Titrimetrische Titantrichloridmethode	Sulfidmethode
1	0,065% Fe	0,068% Fe
2	0,027% „	0,027% „
3	0,35 % „	0,35 % „
4	0,13 % „	0,13 % „

II. Betriebstonerde.

Lfde. Nr.	Rhodanmethode	Sulfidmethode
5	0,056% Fe_2O_3	0,056% Fe_2O_3
6	0,046% „	0,050% „
7	0,051% „	0,055% „
8	0,042% „	0,044% „

III. Tonerdehydrat.

Lfde. Nr.	Rhodanmethode	Sulfidmethode
9	0,025% Fe	0,026% Fe
10	0,014% „	0,014% „
11	0,012% „	0,013% „
12	0,017% „	0,018% „
13	0,023% „	0,025% „

IV. Aluminatlaugen.

Lfde. Nr.	Aus 500 *ccm* Lauge wurde das Eisen gefällt und mit Titantrichlorid titriert	Sulfidmethode
14	24 *mg* Fe_2O_3/l	21 *mg* Fe_2O_3/l
15	41 „ „	42 „ „
16	83 „ „	81 „ „

Maßanalytische Bestimmung von Chlorat und Bromat.

Von

C. Mahr und Hertha Ohle.

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

[Eingegangen am 21. Juli 1939.]

Die Oxydation des Thiocarbamids $CS(NH_2)_2$ zum Disulfid $[NH_2(NH)CS]_2$ (Dithioformamidin) konnte bisher zur Bestimmung des Thiocarbamids selbst[1]), zur Titration von Chromat[2]) und zur Bestimmung von Braunstein, Bleidioxyd und Perverbindungen[3]) benutzt werden.

[1]) C. Mahr, diese Ztschrft. **117**, 91 (1939). — [2]) C. Mahr und Hertha Ohle, Angew. Chem. **52**, 238 (1939). — [3]) Angew. Chem. **52** (1939), im Druck.

Diese Oxydationsmittel bestimmt man in der Weise, daß man sie auf Thiocarbamid einwirken läßt und dessen Überschuß mit Bromat/Bromid zurückmißt. Eine gleiche Arbeitsweise erwies sich nun auch als sehr geeignet für die Bestimmung von Chlorat und Bromat. Gegenüber der Bestimmung des Chlorats mittels EisenII-sulfats[1]) hat das Verfahren den Vorteil, daß man mit einer beständigen Reduktionslösung arbeitet und nicht auf den Ausschluß des Luftsauerstoffes zu achten braucht.

Bei der Bearbeitung der Chloratreduktion fanden wir im übrigen, daß die Oxydation des überschüssigen Thiocarbamids nicht nur mit Bromat-Bromid, sondern ebensogut auch mit Kaliumpermanganat vorgenommen werden kann, wenn man in gleicher Weise, wie es ausführlich beim Bromat beschrieben worden ist[2]), Jodid-Jod als Zwischenstufe und Oxydationspuffer benutzt. In der Art der Anwendung und in der Genauigkeit sind beide Bestimmungsweisen gleichwertig. Im folgenden soll jedoch in Ergänzung zu der erwähnten Veröffentlichung[2]) auch die Titration des Thiocarbamids mit Permanganat beschrieben werden, weil es unter Umständen bequemer ist, die Bestimmung mit einer schon vorhandenen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung durchzuführen, als eine neue Bromat-Bromidlösung herzustellen.

Angewendet 0,1 n-ThiCA-Lösung*) *ccm*	Verbraucht 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*
3,00	2,99
5,00	4,99
5,00	4,98
5,00	4,99
7,00	7,00
7,00	6,99
10,00	10,04
15,00	14,96
20,00	20,06
22,50	22,56
8,40	8,37

*) ThiCA = Thiocarbamid.

Zur Bestimmung des Thiocarbamids mit Kaliumpermanganat vermischt man die zu bestimmende Thiocarbamidlösung mit 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1), 5 *ccm* einer 1%igen Kaliumjodidlösung und füllt auf rund 80—90 *ccm* auf. Nach Zusatz von etwas Stärkelösung und Erwärmen auf 35° titriert man mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zum Auftreten einer deutlichen Blaufärbung. Dann verdünnt man mit 35° warmem Wasser auf 250—300 *ccm* und titriert bis zum Umschlag nach Hellblau aus. Wie aus den neben aufgeführten Analysenzahlen hervorgeht, gibt das Verfahren besonders mit kleineren Thiocarbamidmengen und bei Anwendung einer Halbmikrobürette sehr gute Werte.

Zur Bestimmung von Chlorat läßt man zu einem Gemisch von 20 *ccm* Schwefelsäure (1:1), 5 *ccm* 1%iger Kaliumjodidlösung und der

[1]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, II. Quantitative Analyse, 11. Aufl., S. 542 (1923). Auf die im Prinzip gleichartige Methode von K. Peters und E. Deutschländer, Apoth.-Ztg. **41**, 594 (1926), die arsenige Säure benutzt, sei hier ebenfalls hingewiesen. — [2]) C. Mahr, diese Ztschrft. **117**, 91 (1939).

abgemessenen Menge von etwa 20—30 *ccm* 0,1 n-Thiocarbamidlösung langsam und unter Umschwenken die Chloratlösung zufließen und erwärmt 10—15 Min. lang auf dem Wasserbad auf etwa 70°. Danach kühlt man auf 35° ab, versetzt mit etwas Stärkelösung, füllt auf rund 80 *ccm* auf und titriert genau in der oben angegebenen Weise entweder mit 0,1 n-Bromid-Bromat- oder mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung den Überschuß des Thiocarbamids zurück.

Angewendet Kaliumchlorat	Vorgelegt 0,1 n-ThiCA-Lösung	Zurücktitriert 0,1 n-$KBrO_3$- oder 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung	Gefunden Kaliumchlorat
mg	*ccm*	*ccm*	*mg*
26,42	20,00	7,01	26,53
26,42	20,00	7,07	26,41
27,79	20,00	6,44	27,70
27,79	20,00	6,45	27,68
52,84	30,00	4,33	52,48
52,84	30,00	4,13	52,85
55,15	30,00	2,91	55,34
55,15	30,00	3,07	55,01

Bei der Bestimmung von Bromat benutzt man die gleiche Mischung von Schwefelsäure, Kaliumjodid und Thiocarbamid und läßt hierzu in der Kälte langsam, fast tropfenweise und unter besonders gutem Umschütteln die Bromatlösung hinzutreten. Nach dem Zusatz von Stärkelösung, dem Auffüllen auf rund 80 *ccm* und dem Erwärmen auf 35° kann man nun unmittelbar den Thiocarbamidüberschuß in der bekannten Weise zurücktitrieren. Bei den unten angegebenen Beleganalysen wurde stets mit Permanganat zurücktitriert.

Vorgelegt 0,1 n-ThiCA-Lösung	Zugegeben 0,1 n-Bromat-Lösung	Zurücktitriert 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung	Abweichung
ccm	*ccm*	*ccm*	*ccm*
10,00	5,00	5,02	+0,02
10,00	5,00	5,00	±0
10,00	5,00	4,98	—0,02
15,00	10,00	4,99	—0,01
15,00	10,00	5,02	+0,02
15,00	10,00	5,02	+0,02
20,00	15,00	4,97	—0,03
20,00	5,00	14,97	—0,03

Kritische Untersuchungen zur Analyse von Hyposulfit-Präparaten.

Von

H. Zocher und Hj. Saechtling.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

[Eingegangen am 16. August 1939.]

Die quantitative Analyse von Hyposulfitpräparaten ist infolge der Unbeständigkeit der unterschwefligen Säure eine sehr unerfreuliche Aufgabe. Es gibt kein reines Hyposulfit, an dem man die Methoden erproben könnte, sondern alle Präparate enthalten Zersetzungsprodukte, und der Zersetzungsgrad ändert sich ständig in schwer kontrollierbarer Weise. Die entstehenden Verunreinigungen — Thiosulfat und Sulfit bzw. Bisulfit — nehmen selbst an den Oxydations-Reduktionsreaktionen teil, auf denen die Analysenmethoden des Hyposulfits beruhen. Infolgedessen ist es schwer, die Zuverlässigkeit der erhaltenen Werte zu beurteilen. Wir haben uns bemüht, durch Kombination der Bestimmungsmethoden für die reduzierenden Schwefel-Sauerstoff-Ionen mit Gesamtanalysen der Präparate zu einem sicheren Urteil über die Brauchbarkeit der üblichen Bestimmungen zu gelangen und eine Methodik zur Bestimmung des Hyposulfits zu entwickeln, deren Ergebnisse unabhängig von dem Gehalt an Zersetzungsprodukten sind.

Ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Hydrosulfit, Thiosulfat und Sulfit nebeneinander ist von R. Wollak[1]) ausgearbeitet worden. Es besteht in drei Titrationen:

1. Durch Auflösung des Hyposulfitpräparates in überschüssiger Jodlösung wird Hyposulfit in Bisulfat (Verbrauch 6 J je Mol S_2O_4''), Sulfit in Sulfat (2 J je Mol SO_3''), Thiosulfat in Tetrathionat (1 J je Mol S_2O_3'') übergeführt; der Jodüberschuß wird zurücktitriert.

2. Durch Auflösung des Hyposulfitpräparates in Formaldehydlösung wird Sulfit als Formaldehyd-Bisulfit für Jod unangreifbar gemacht; das Formaldehyd-Sulfoxylat (4 J je Mol S_2O_4'') und Thiosulfat werden mit Jod titriert.

3. „Sulfitverfahren“[2]) zur Thiosulfatbestimmung: Das Präparat wird in überschüssiger Jodlösung aufgelöst, dann wird Sulfit zur Zerstörung des Jodüberschusses und weiter bei alkalischer Reaktion in großem Überschuß zugesetzt, damit die Reaktion

$$S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3''$$

[1]) Diese Ztschrft. **80**, 1 (1930). — [2]) A. Kurtenacker, Ztschrft. f. anorg. Chem. **134**, 265 (1924); vgl. diese Ztschrft. **80**, 2 (1930).

vollständig nach der rechten Seite abläuft. Das dabei neu gebildete Thiosulfat wird nach dem Ansäuern und Abbinden des Sulfitüberschusses mit Formaldehyd mit Jod titriert ($\frac{1}{2}$ J je Mol S_2O_3'').

Die erste und die zweite Bestimmung ergeben nach unseren Erfahrungen brauchbare Resultate, wenn man genügend vorsichtig arbeitet. Eine allgemeine Vorsichtsmaßregel für Hyposulfitanalysen besteht darin, die Proben aus dem Innern des Vorrates zu entnehmen, rasch zu wägen und aufzulösen. Durch Aufbewahrung von Proben an der Luft und etwaige Vermischung von Proben von verschiedenen Stellen kann sich der Gehalt manchmal um mehrere Prozent verringern. Die Unterschiede des Gehaltes an der Oberfläche und im Innern eines größeren Hyposulfitvorrates können zwar auch beträchtlich sein, doch betrifft die oberflächliche Gehaltsverminderung meist nur einen geringen Bruchteil des Präparates. Beim Einbringen des Präparates in das Lösegefäß dürfen keine Teilchen an der Wand haften und so für einige Zeit der Luft ausgesetzt bleiben.

Die Jodlösung bei der ersten Bestimmung darf nicht sauer sein und auch durch die ersten eingetragenen Anteile des Präparates nicht zu sauer werden. Am besten puffert man sie mit Natriumacetat und säuert dann vor der Titration mit Essigsäure an.

Die Formaldehydlösung bei der zweiten Bestimmung soll einen p_H-Wert von 7—8 haben. Der Formaldehydgehalt soll mehr als das Vierfache des zur Formaldehyd-Sulfoxylatbildung erforderlichen betragen; er kann unbedenklich auf das Achtzigfache ansteigen. Vor der Titration muß die Lösung auf einen p_H-Wert von 5—4 angesäuert werden, damit das Formaldehyd-Bisulfit gegen Jod völlig beständig ist. Beim Stehen vermindert sich der Gehalt von Formaldehyd-Sulfoxylatlösungen unter Umständen schon in $\frac{1}{2}$ Stde. um etwa 1%. Die Gehaltsverminderung erfolgt durch Reduktion sowohl von im Wasser gelöstem Sauerstoff als auch von Luftsauerstoff. Man soll also die Lösungen sofort titrieren. Wenn man auf ein bestimmtes Volumen auffüllt, ist die Verwendung von luftfreiem Wasser zweckmäßig; und wenn man die Lösung doch stehen lassen muß, dann nur in einem bis in den Hals gefüllten, enghalsigen, verstöpselten Kolben.

Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaßregeln haben wir verläßlich reproduzierbare Resultate erhalten, die auch in Übereinstimmung mit der Gesamtanalyse sind. Die Grenze der Reproduzierbarkeit ergab sich allerdings empirisch bei Hunderten von Bestimmungen immer wieder zu 0,5%, das ist etwa das Dreifache der aus den Ablesefehlern zu berechnenden Fehlergrenze.

Auch durch Gegenwart von Zink-Ionen werden die Bestimmungen nicht beeinträchtigt.

Die dritte Bestimmung, das „Sulfitverfahren" in der Anwendung auf die Thiosulfatverunreinigungen im Hyposulfit, ergab dagegen trotz

umfangreicher Bemühungen keine brauchbaren Werte. Bei allen möglichen Konzentrationsverhältnissen der Reagenzien blaßt der Umschlag in kurzer Zeit wieder aus; auch im Überschuß zugesetztes Jod wird so rasch verbraucht, daß seine Rücktitration nicht sicher möglich ist. Das Bisulfit-Formaldehyd-Gleichgewicht liegt hier nicht so weit auf der Seite der Additionsverbindung, daß ihr nicht Sulfit durch einen Akzeptor, wie Jod oder auch Tetrathionat, mit merklicher Geschwindigkeit entzogen werden könnte. Namentlich bei der Bestimmung kleiner, vorsichtig zu titrierender Thiosulfatmengen, wie sie hier im allgemeinen vorliegen, ist die Beurteilung des Endpunktes so unsicher, daß die Methode nicht empfohlen werden kann.

Für praktische Zwecke wird man meist auf die Thiosulfatbestimmung überhaupt verzichten und den Verbrauch bei der Titration der Formaldehydlösung als Hyposulfit in Rechnung setzen können. Die Beimengungen von Thiosulfat, und zwar auch in Hyposulfit, das in Zersetzung begriffen ist, sind immer klein. Sie überschreiten kaum 2% des Hyposulfitgehaltes. Thiosulfat verbraucht ein Viertel der äquimolaren Menge Hyposulfit an Jodlösung; der Verbrauch von 2% Natriumthiosulfat entspricht also dem von 0,55% Natriumhyposulfit. Dieser Betrag liegt an der Fehlergrenze.

Für die Bestimmung des Hyposulfitgehaltes selbst sind wir auf die alte Beobachtung von A. Seyewetz und Bloch[1]) zurückgegangen, daß Silber in ammoniakalischer Lösung von Hyposulfit nach der Gleichung

$$2\,Ag^{\cdot} + 4\,NH_3 + S_2O_4'' + 2\,H_2O = 4\,NH_4^{\cdot} + 2\,SO_3'' + 2\,Ag$$

quantitativ reduziert wird, während andere Schwefel-Sauerstoff-Ionen unwirksam sein sollen. Die Reaktion kann tatsächlich in dieser Weise geführt werden. Voraussetzung dafür ist zunächst hohe Ammoniakkonzentration. Dann erfolgt die Abscheidung des Silbers augenblicklich, und zwar zunächst in sehr fein verteilter Form. Der Niederschlag ballt sich rasch zusammen; durch Zugabe von Ammoniumsalz, vorzugsweise Ammoniumacetat, kann die Zusammenballung gefördert werden. Es ist auch zweckmäßig, das Gemisch einige Minuten zu erwärmen. Die Erwärmung darf aber nicht zu stark sein und nicht zu lange dauern. Sonst wird, wie wir in Leerversuchen und auch bei der Ausarbeitung der Analysen bemerkt haben, durch die Einwirkung von Thiosulfat Silbersulfid abgeschieden. Bei Einhaltung der erprobten Arbeitsvorschrift besteht aber der Niederschlag praktisch aus metallischem Silber. Bei längerem Erwärmen, bei sehr langem Stehen auch in der Kälte, reduziert auch das Sulfit Silber. Durch Gegenwart von Zink-Ionen wird die Reaktion nicht beeinträchtigt.

Der Niederschlag wird am einfachsten als solcher zur Wägung gebracht. Man kann ihn aber natürlich auch mit Salpetersäure auflösen

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **47**, 179 (1908).

und die Lösung mit Rhodanid titrieren. Die Auflösung in Salpetersäure ist etwas unbequem, weil man zur Vertreibung der Stickoxyde einige Zeit zum Sieden erhitzen und dann wieder abkühlen muß. Wir haben daher noch eine andere Methode ausprobiert, die sich an die jodometrischen Verfahren anschließt und vielleicht manchmal bei kleinen Reihen solcher Bestimmungen von Vorteil sein kann.

Silber reagiert ziemlich leicht mit elementarem Jod, wenn auch normalerweise nur oberflächlich. Wenn man das Silberjodid in Lösung bringt, so kann man die Reaktion durchgreifend gestalten. In konz. Kaliumjodidlösung ist Silberjodid gut löslich, so daß durch Schütteln mit einer entsprechenden Jod-Jodkaliumlösung das gefällte Silber klar aufgelöst werden kann. Beim Verdünnen mit Wasser fällt Silberjodid aus, die Rücktitration des überschüssigen Jods wird aber dadurch nicht gestört. Den quantitativen Verlauf der Reaktion haben wir zunächst unter übersichtlichen Bedingungen, und zwar an mit Hydroxylamin reduziertem Silber geprüft; auch mit Hyposulfit können so befriedigende Bestimmungen ausgeführt werden.

Die Fehlergrenze der Bestimmungen wurde auch bei der Silberfällung mit Hyposulfit zu 0,5—0,6% gefunden. Offenbar beruht diese bei allen Hyposulfitbestimmungen auftretende hohe Fehlergrenze auf der Zersetzlichkeit des Materials, infolge deren auch bei sorgfältiger Wahl der Bedingungen Nebenreaktionen nicht völlig ausgeschlossen werden können. Die Genauigkeit der indirekten Bestimmung der Verunreinigungen ist unter diesen Verhältnissen sehr gering. Wenn ihr Gehalt einige Prozent des Hyposulfitgehaltes beträgt, so kann der Wert der zu bildenden Differenz weniger als 1% ihrer Glieder sein, so daß Fehler von 100% des Gehaltes möglich sind.

Arbeitsvorschriften für die Silberfällung.

Fällungslösung. Für jede Bestimmung werden 60 *ccm* 0,1 n-Silbernitratlösung mit 30—40 *ccm* konz. Ammoniak versetzt, oder es wird eine Lösung von 1 *g* Silbernitrat mit 6 *ccm* n-Salzsäure gefällt und das Silberchlorid nach dem Auswaschen in 40 *ccm* konz. Ammoniak und 50 *ccm* Wasser gelöst. Die zweite Form wurde zunächst eingeführt, um etwaige Störungen durch das Nitrat zu vermeiden, und mit ihr ist der größte Teil unserer Analysen ausgeführt worden. Später zeigte sich, daß mit der nitrathaltigen Lösung ebenso gute Resultate erhalten werden.

Ausführung der Fällung. In die Silberlösung wird eine etwa 0,3 *g* Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) entsprechende Menge des Hyposulfitpräparates unter gutem Umschwenken langsam eingestreut bzw. deren Lösung eingetropft. Es entsteht sofort eine undurchsichtige Suspension. Das Gemisch wird mit etwa 3 *g* Ammoniumacetat versetzt, dann wird es für 3—5 Min. auf eine auf etwa 80° geheizte Platte gesetzt und an-

schließend mehrfach durchgeschüttelt, bis man beginnende Zusammenballung des Niederschlages beobachtet. In diesem Stadium, etwa 10 Min. nach der Fällung, kann filtriert werden.

Verarbeitung des Niederschlages.

a) Zur Wägung: Die überstehende trübe Lösung wird durch einen Glasfiltertiegel der Porenweite 4 abgesaugt; der Niederschlag wird dann im Fällungsgefäß mit etwas konz. Ammoniak und heißem Wasser zweimal ausgewaschen, noch einmal nur mit Wasser gewaschen und schließlich in den Filtertiegel gebracht. Durch Trocknen bei 150—200° wird der Tiegel zur Gewichtskonstanz gebracht. 1 *g* Silber entspricht 0,8066 *g* $Na_2S_2O_4$ bzw. 4,635 mMol S_2O_4''.

b) Zur Rhodanidtitration wird der Niederschlag wie üblich verarbeitet. Wenn er sich beim Übergießen mit siedender halbkonzentrierter Salpetersäure nicht rasch löst, sondern schwarze Flocken (Ag_2S) zurückläßt, so ist die Analyse als mißglückt anzusehen, was bei zu langem Erwärmen vorkommen kann. 1 *ccm* 0,1 n-Rhodanidlösung entspricht 0,05 mMol S_2O_4'' bzw. 0,008705 *g* $Na_2S_2O_4$.

c) Zur jodometrischen Titration: Die Fällung wird in einem Erlenmeyerkolben mit gut eingeschliffenem Stopfen erzeugt, die Trübe wird in einen Glasfiltertiegel der Porenweite 3 abfiltriert, dessen Boden mit drei Lagen passend zugeschnittenen Asbestpapiers bedeckt ist. (Man hat sich davon zu überzeugen, daß das Asbestpapier kein Jod verbraucht.) Hat das Papier die geeignete Dichte, so verlangsamt es die Filtration nur unerheblich, hält aber die feinen Teile des Niederschlages so zurück, daß der Boden des Tiegels sauber bleibt. Nach dem Auswaschen wird die Asbestschicht abgehoben und in den Kolben zurückgegeben. Der Niederschlag wird dann mit 10 *ccm* einer eingestellten 0,5 n-Jodlösung übergossen, die in 10 *ccm* 4 *g* Kaliumjodid enthält. Damit wird er etwa ½ Stde. auf der Maschine geschüttelt. Das Schütteln kann beendet werden, wenn in der Lösung nur noch Asbestflocken, aber keine dichten Silberkörner mehr zu sehen sind. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser auf etwa 100 *ccm* verdünnt, wobei Silberjodid ausfällt. Das überschüssige Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Der Umschlag zu der fast weißen Farbe der Silberjodidsuspension ist bei Stärkezusatz sehr deutlich zu erkennen. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,05 mMol S_2O_4'' bzw. 0,008705 *g* $Na_2S_2O_4$.

Testanalysen.

I. Gravimetrische Hyposulfitbestimmung im Rahmen der Gesamtanalyse eines technischen Natriumhyposulfitproduktes.

Das untersuchte Präparat war schon etwa 1 Jahr alt und etwas zersetzt. Die Gesamtanalyse erstreckte sich über 3 Wochen. Die jodometrischen Bestimmungen wurden am Anfang und am Ende dieser Zeit

vorgenommen, die gravimetrische Hyposulfitbestimmung etwa in der Mitte. An indifferenten Verunreinigungen wurden gefunden:

Feuchtigkeit	0,6%
Unlösliches	0,3 „
Natriumchlorid	3,9 „
Natriumcarbonat . . .	2,4 „
Natriumsulfat	1,2 „
Insgesamt . .	8,4%

Da qualitativ weiter keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, sollten also 91,6% des Präparates aus Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$), Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$), Natriumsulfit (Na_2SO_3) und Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) bestehen. Die Bestimmungen ergaben folgendes:

Gesamtjodverbrauch vor der Gesamtanalyse:
30,20, 30,32, 30,27; Mittel 30,26 mMol J je Gramm;
nach der Gesamtanalyse:
30,08, 30,22, 30,13; Mittel 30,14 mMol J je Gramm.
Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat-Titration vor der Gesamtanalyse:
19,60, 19,78, 19,69; Mittel 19,69 mMol J je Gramm;
nach der Gesamtanalyse:
19,49, 19,62; Mittel 19,56 mMol J je Gramm.

Der Gehalt hat während der Analysenperiode so wenig abgenommen, daß man unbedenklich zur Berechnung die Gesamtmittelwerte
Gesamtjodverbrauch 30,20 mMol J je Gramm Substanz,
Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat
$19{,}62_5$ mMol J je Gramm Substanz
benutzen kann.

Gravimetrische Hydrosulfitbestimmung: 1,0542, 1,0517; Mittel 1,0530 *g* Auswage, entsprechend 4,876 mMol S_2O_4'' je Gramm Substanz. 99,82, 99,86% Silbergehalt nach der Bestimmung als AgCl.

Bezeichnet man die mMol/*g* Hydrosulfit mit x, Thiosulfat mit y, Sulfit bzw. Bisulfit mit z, so ist

$$\begin{aligned} 6x + y + 2z &= 30{,}20 \\ 4x + y &= 19{,}635 \\ x &= 4{,}876, \end{aligned}$$

woraus sich der Gehalt ergibt zu

4,876 mMol/*g*	Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$),	entsprechend	84,9%	
0,131 „	„ Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$),	„	2,1 „	
0,405 „	„ Natriumsulfit (Na_2SO_3),	„	5,1 „	
	bzw. Natriumbisulfit ($NaHSO_3$),	„		4,1%
		Summe	92,1%	91,2%

Die bisher benutzten Bestimmungsmethoden ermöglichen keine Entscheidung darüber, wie sich das Sulfit auf saures und neutrales Salz aufteilt. Aus anderen Bestimmungen (Gesamt-Natriumgehalt, Gesamt-Schwefelgehalt) errechnet sich ein Gehalt von 0,328 mMol, entsprechend 3,4% Natriumbisulfit ($NaHSO_3$) und 0,086 mMol, entsprechend 1,2% Natriumsulfit (Na_2SO_3).

II. Reihenweise gravimetrische Hyposulfitbestimmung.

Das hier benutzte Präparat war ziemlich frisch. Die Analysen wurden von verschiedenen Mitarbeitern, teils mit nitrathaltiger, teils mit chloridhaltiger ammoniakalischer Silberlösung vorgenommen. Sie erstreckten sich über 8 Wochen; im folgenden sind sie in zeitlicher Reihenfolge aufgeführt:

1.	Mitarbeiter A,	chloridhaltige Lösung	87,9—87,2%	$Na_2S_2O_4$
2.	„ B,	„ „	87,2—87,5 „	„
3.	„ B,	nitrathaltige „	87,6—87,1 „	„
4.	„ C,	chloridhaltige „	87,2—87,3 „	„
5.	„ C,	„ „	86,7—86,3 „	„
6.	„ C,	nitrathaltige „	86,3 „	„

Bei allen Analysen war der Niederschlag hellgrau und ging beim Übergießen mit halbkonzentrierter siedender Salpetersäure sofort ohne schwarzen Rückstand in Lösung. Bei 1, 3 und 6 vorgenommene Prüfungen des Silbergehaltes ergaben 99,5—99,8%. Jodometrische Bestimmungen, die zwischen 1 und 2 und zwischen 5 und 6 vorgenommen wurden, ergaben im Mittel:

	1—2	5—6
Gesamtjodverbrauch	30,75 mMol/*g*	30,11 mMol/*g*
Formaldehyd-Sulfoxylat + Thiosulfat . .	20,30 „	20,20 „
entsprechend:		
Natriumhyposulfit-Gehalt	87,5%	86,5%
Natriumthiosulfat-Gehalt	4,3 „	4,9 „
Natriumbisulfit-Gehalt	1,5 „	— 0,1 „

Die Abnahme des Hyposulfitgehaltes in der Zeit der Analysen ist deutlich, die Unregelmäßigkeiten in der Gehaltsveränderung der Verunreinigungen liegen in den Fehlergrenzen. Nimmt man die Hyposulfitbestimmungen und die ersten Titrationen als richtig an, häuft man also alle Fehler auf die beiden letzten Titrationen, so würden der Disproportionierung oder Oxydation von 1% Hyposulfit ein Gesamtjodverbrauch von etwa 30,5 mMol/*g* und ein Formaldehyd-Lösungs-Jodverbrauch von 20,12 bis 20,15 mMol/*g* entsprechen.

III. Titration des Niederschlages mit Rhodanid.

Die Bestimmungen wurden an einem ziemlich stark zersetzten Präparat vorgenommen.

Gravimetrische Hyposulfitbestimmungen:

67,2—67,4% Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$).

Titrationen mit Rhodanid:

77,12—77,26; Mittel 77,19 *ccm/g* 0,1 n-Lösung,
entsprechend 67,2% Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$).

Das Präparat verbrauchte 23,68 mMol J/*g* insgesamt, 15,52 mMol/*g* für die Lösung in Formaldehyd; daraus ergibt sich ein Gehalt von 1,1% Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$), 3,3% Natriumbisulfit ($NaHSO_3$).

IV. Jodometrische Titration des Niederschlages.

Die Methodik wurde ausgearbeitet an Silber, das durch überschüssiges Hydroxylaminsulfat aus der ammoniakalischen Lösung ausgefällt wurde. Unter diesen Bedingungen war unbedingt eine reine und quantitative Silberfällung zu erwarten. Gravimetrische Bestimmungen des Silbergehaltes der verwendeten Lösung mit Salzsäure einerseits, mit Hydroxylaminsulfat anderseits ergaben innerhalb 0,03% übereinstimmende Resultate. Jodometrische Bestimmungen nach der weiter oben mitgeteilten Vorschrift ergaben

99,89, 100,22, 99,82, 100,16, 100,16; Mittel 100,05%.

Die Schwankungen dürften hauptsächlich auf der Ungenauigkeit der Abmessung der 10 *ccm* 0,5 n-Jodlösung beruhen.

An Hyposulfit wurden die Bestimmungen mit demselben Hyposulfitpräparat wie bei II zur Zeit der gravimetrischen Bestimmungen 5 vorgenommen; sie ergaben

100,7, 99,0, 99,4, 99,7, 99,9; Mittel 99,7 *ccm/g* 0,1 n-Jodlösung,
entsprechend 86,8% Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$).

V. Fehler durch die Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes.

Im folgenden ist aus unserem Material wahllos eine Reihe von Bestimmungen zusammengestellt, bei denen an verschiedenen Produkten gravimetrische Hyposulfitbestimmungen und Formaldehyd-Sulfoxylattitrationen vorgenommen wurden; aus der Titration ist der Hyposulfitgehalt ohne Berücksichtigung des Thiosulfatgehaltes berechnet worden.

Titration	% Natriumhyposulfit	Silberfällung	% Natriumhyposulfit
	88,3		88,0
	88,1		87,1
	85,7		84,9
	80,7		80,0
	67,6		67,2

Die durch die Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes entstehenden Fehler sind nirgends sehr groß.

Zusammenfassung.

Die üblichen jodometrischen Methoden zur Hyposulfitanalyse wurden einer kritischen Prüfung unterzogen und mit Gesamtanalysen von Hypo-

sulfitpräparaten und Hyposulfitbestimmungen durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung kombiniert. Die Methodik der letzteren Bestimmung, in gravimetrischer und maßanalytischer Anwendungsform, wurde entwickelt.

Die Werte, die bei der Bestimmung des Gesamtjodverbrauches, bei der Titration der Formaldehydlösung und bei der Silberreduktion erhalten werden, sind zuverlässig. Allerdings beträgt die Fehlergrenze infolge der Zersetzlichkeit des Materials bei allen Bestimmungen erfahrungsgemäß 0,5%. Die Berechnung des Gehaltes an Verunreinigungen wird dadurch ziemlich ungenau.

Der Gehalt an Thiosulfat in Hyposulfitpräparaten ist im allgemeinen klein. Für praktische Zwecke wird man fast immer den Hyposulfitgehalt aus der jodometrischen Titration des Formaldehyd-Sulfoxylates unter Vernachlässigung des Thiosulfatgehaltes berechnen können.

Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption.

Von

E. Schulek und **P. Rózsa.**

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Staatl. Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest.

[Eingegangen am 31. Juli 1939.]

Die Bestimmung des Alkoholgehaltes von alkoholhaltigen Getränken, arzneilichen Tinkturen usw. erfolgt in der Regel in deren Destillaten auf physikalischem Weg mittels mühsam zusammengestellter Tabellen, d. h. durch Feststellung des spezifischen Gewichtes oder des Brechungsindexes. Nur selten — besonders bei ganz niedrigen Alkoholgehalten — bedient man sich der chemischen Methoden der Alkoholbestimmung, und zwar auch in den Destillaten. Wenn beim Destillieren auch andere flüchtige Stoffe mit übergehen, was bei arzneilichen Zubereitungen (Campher-, Mentholspiritus usw.) besonders oft der Fall ist, so muß natürlich das Destillat irgendwie von den Fremdstoffen befreit werden, was in den meisten Fällen ein Ausschütteln mit ganz leichtem Petroläther und eine darauf folgende zweite Destillation[1]) notwendig macht. Auf Veranlassung von E. Schulek befaßte sich P. Menyhárth[1]) unlängst mit der Alkoholbestimmung der sogenannten Franzbranntweine auf physikalischem Weg. Nun haben wir uns die Aufgabe gestellt, das Problem der Alkoholbestimmung auf chemischem Weg möglichst einfach so zu lösen, daß das lästige Ausschütteln und Destillieren vermieden wird. Das Ziel konnte

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **113**, 240 (1938).

durch Vergasen und Reinigen der vergasten Stoffe durch Adsorption erreicht werden. Die gereinigten Äthylalkoholdämpfe wurden endlich der chemischen Bestimmung unterworfen.

Der Bestimmung von Äthylalkohol auf chemischem Weg wird in der Literatur fast allgemein das Prinzip des Oxydierens zugrunde gelegt. Als Oxydationsmittel wird das Kaliumdichromat, seltener das Kaliumpermanganat erwähnt. Andere Verfahren, wie das der Äthoxylbestimmung von S. Zeisel und R. Fanto[1]) usw. werden seltener verwendet. Auch E. M. P. Widmark[2]) bediente sich des Oxydierens mittels Kaliumdichromats in seinen bekannten Untersuchungen, welche die Feststellung des Alkoholgehaltes von Blut nach Alkoholgenuß zum Ziel hatten. Dieses Oxydationsmittel, das schon B. Kuriloff[3]) bei seinen Gleichgewichtsstudien mit Äthylacetat, Äthylalkohol, Essigsäure mit Erfolg verwendete, wurde auch von A. Heiduschka und G. Steulmann[4]) bei der Mikrobestimmung von Äthylalkohol auf Grund der Widmarkschen Arbeit beibehalten. Auch wir haben uns für das Kaliumdichromat entschieden.

Unsere ersten Versuche erstreckten sich auf die Feststellung, unter welchen Verhältnissen die Oxydation von Äthylalkohol im Sinne der summarischen Gleichung

$$3\,CH_3 . CH_2OH + 2\,K_2Cr_2O_7 + 8\,H_2SO_4 = 3\,CH_3 . COOH + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,K_2SO_4 + 11\,H_2O$$

vonstatten geht. Es muß dabei ins Auge gefaßt werden, daß die obige Reaktion sich aus zwei Teilreaktionen zusammensetzt. Es entsteht zuerst Acetaldehyd, der dann zu Essigsäure oxydiert wird. Dieser Tatbestand hat insofern eine Bedeutung, als bei der Oxydation durch Entweichen von Acetaldehyd, dessen Siedepunkt bei 22° liegt, leicht Verluste entstehen können. Unter Umständen kann aber die Oxydation auch weiter bis zu Kohlensäure fortschreiten und in diesem Fall erhält man Überwerte. Dies ist besonders beim Erwärmen zu befürchten.

Der glatte Ablauf der oben summarisch angegebenen Reaktion kann auf zwei Wegen beeinflußt bzw. gesichert werden. Man kann das Reaktionsgemisch erwärmen, oder aber die Schwefelsäurekonzentration erhöhen. Ist die Schwefelsäurekonzentration zu niedrig, so ist ein längeres Erwärmen nötig.

Bei unseren Versuchen mit etwa 5—20 *mg* Äthylalkohol in 25 *ccm* 0,1 n-Kaliumdichromatlösung, die etwa 25—50%ig an Schwefelsäure war, konnten wir nur dann richtige Werte erhalten, wenn wir die Reak-

[1]) Diese Ztschrft. **42**, 549 (1903). — [2]) Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung. Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung (1932). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **30**, 741, 742 (1897). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 159 (1938).

tionsflüssigkeiten in Erlenmeyerkolben, die mit Glasstopfen verschlossen waren, während des Erwärmens mehrmals durchschüttelten. Taten wir das nicht, so erhielten wir Unterwerte und konnten den Geruch nach Acetaldehyd beim Öffnen der Kolben immer wahrnehmen. In Gegenwart von 50%iger Schwefelsäure fielen die Resultate auch dann gut aus, wenn wir die Reaktionsflüssigkeiten in Flaschen, die mit Glasstopfen verschlossen waren, bei Zimmertemperatur 10 Min. lang schüttelten (Tab. I). Bei allen diesen Versuchen war aber ein Verlust in Form von Acetaldehyd immer zu befürchten, besonders in unserer weiter unten zu beschreibenden Versuchsanordnung, bei der die adsorptiv gereinigten Alkoholdämpfe durch die oxydierende Flüssigkeit geleitet wurden.

Tabelle I.

Oxydationsversuche an reinem Äthylalkohol mittels Kaliumdichromats.

Einwage von wäßrigem Äthylalkohol (0,6212 *g* in 100 *ccm*)	Angewendete 0,5 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	Verbrauchte 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung *ccm*	Äthylalkoholgehalt, gefunden in 100 *ccm* *g*	Δ %	Anmerkung
1 *ccm* = 0,006212 *g*	5	19,57	0,625	+ 0,61	Das Reaktionsgemisch enthielt 30 *ccm* 50%ige Schwefelsäure. Reaktionsdauer 10 Min. unter ständigem Schütteln.
		19,58	0,624	+ 0,45	
2 *ccm* = 0,012424 *g*	5	14,20	0,622	+ 0,13	
		14,20	0,622	+ 0,13	
3 *ccm* = 0,018636 *g*	5	8,80	0,622	+ 0,13	
		8,70	0,625	+ 0,61	
1 *ccm* = 0,006212 *g*	5	19,56	0,626	+ 0,77	Das Reaktionsgemisch enthielt 30 *ccm* 50%ige Schwefelsäure. Reaktionsdauer 12 Stdn. Kolbeninhalt öfters durchgeschüttelt.
		19,58	0,624	+ 0,45	
2 *ccm* = 0,012424 *g*	5	14,20	0,622	+ 0,13	
		14,20	0,622	+ 0,13	
3 *ccm* = 0,018636 *g*	5	8,70	0,625	+ 0,61	
		8,80	0,622	+ 0,13	

Wir haben daher versucht, die Oxydierflüssigkeit durch Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration so zu gestalten, daß der Ablauf der bei

der Oxydation durch Chromsäure erwähnten Teilreaktionen, d. h. die Oxydation des Äthylalkohols zu Acetaldehyd und die des Acetaldehyds zu Essigsäure, zeitlich zusammenfallen. Dabei mußte natürlich auch die Gefahr der weiteren Oxydation bis zu Kohlensäure möglichst klein gehalten werden. Endlich war es erwünscht, bei Zimmertemperatur arbeiten zu können. Allen diesen Anforderungen konnten wir entsprechen, wenn wir mit einer Oxydierflüssigkeit arbeiteten, die etwa 0,1 n an Kaliumdichromat war und soviel Schwefelsäure enthielt, daß das spezifische Gewicht der Lösung etwa 1,62 betrug. Es muß aber schon an dieser Stelle betont werden, daß ein Erwärmen des Reaktionsgemisches wegen der Gefahr des Weiteroxydierens bis zu Kohlensäure peinlich zu vermeiden ist.

Die Titerbeständigkeit der sauren Dichromatlösung mußte ebenfalls nachgeprüft werden. Die hierzu nötigen Versuche sind in zwei Richtungen ausgeführt worden. Zuerst haben wir festgestellt, daß der Titer unserer sauren, an Schwefelsäure etwa 72%igen Dichromatlösung mit der Zeit merklich abnimmt. Wurde bei anderen Versuchen ein Luftstrom längere Zeit durch die saure Dichromatlösung geleitet, so konnte eine Änderung, und zwar eine Abnahme des Titers, beobachtet werden. Diese Änderung war von der Reinheit der Laboratoriumsluft abhängig. Wurde die so „gereinigte" Luft (oder Kohlendioxyd) durch zwei nacheinander geschaltete, mit Sinterglas-Gasverteiler „G 3" versehene Gaswaschflaschen in lebhaftem Strom ½—1 Stde. lang durchgesaugt, so war keine oder nur eine ganz kleine Titeränderung bemerkbar.

Bei der jodometrischen Ermittlung der Chromsäure befolgten wir die Vorschrift von E. Schulek und A. Dózsa[1]).

Die Vergasung der alkoholhaltigen Flüssigkeiten, von denen allerdings nur 2—3 Tropfen — nur aus ganz verdünnten Lösungen etwa 10 Tropfen — eingewogen wurden, erfolgte aus einem speziell für diese Zwecke angefertigten Sinterglasfilter G 3 (von uns einfach „Vergaser" genannt) mittels eines „gereinigten" Luftstromes. Um die Vergasung zu befördern, wurde das Sinterglasfilter G 3 mit etwa 0,5—1,0 *g* grobgekörntem Bimsstein beschickt, der zum Aufsaugen bzw. Verteilen der alkoholhaltigen Flüssigkeit diente. Das Sinterglasfilter war zwischen zwei Sinterglas-Gaswaschflaschen mittels Glasschliffen angebracht. Die Sinterglas-Gaswaschflaschen wurden mit je 25 *ccm* saurer 0,1 n-Dichromatlösung beschickt (siehe Abb. 49, S. 404).

Mit einem kräftigen Luftstrom (etwa 40 *l* je Stunde) konnte eine vollständige Vergasung in einer halben Stunde fast immer erreicht werden; nur selten, bei größeren Einwagen, brauchte man längere Zeit, etwa 1½ Stdn.

Die auf diese Weise erhaltenen Alkoholdämpfe wurden in der sauren Dichromatlösung vollständig absorbiert und gleich zu Essigsäure oxy-

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 81 (1931).

diert. Eine Kohlensäurebildung konnte nur in kaum wahrnehmbaren Spuren festgestellt werden.

Die „adsorptive Reinigung" der Alkoholdämpfe bereitete erhebliche Schwierigkeit. Zur Adsorption konnte nur die als „amphoter" wirkende, also Basen ebenso wie Säuren adsorbierende aktive Kohle in Frage kommen. Es mußte also die Menge der aktiven Kohle festgestellt werden, welche die für die Bestimmung in Frage kommenden Alkoholmengen überhaupt nicht oder in nicht nennenswertem Maß adsorbiert. Aus den bislang durchgeführten Versuchen konnten wir einen gewissen Zusammenhang zwischen Antipyrin- und Alkoholadsorption feststellen, und zwar soll eine einer Antipyrinadsorption von etwa 12—15 *mg* entsprechende aktive Kohlenmenge praktisch genommen 2—20 *mg* Alkohol nicht adsorptiv binden. Als Folge dieser Feststellung wurde die zur Verwendung gelangende aktive Kohle zuerst auf ihre Antipyrinadsorption geprüft.

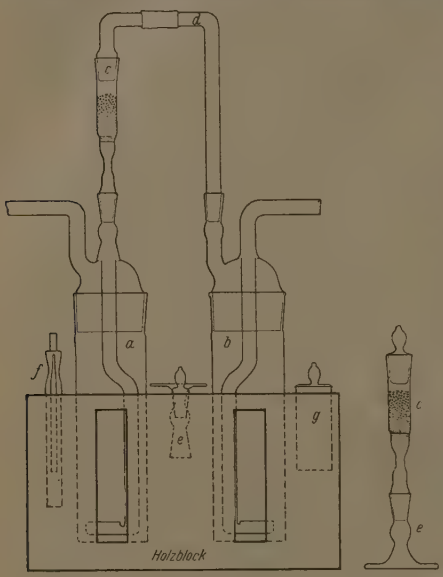


Abb. 49.

a, b = Gaswaschflaschen mit Sinterglasverteiler G 3,
c = „Vergaser" mit Sinterglasplatte G 3,
d = Verbindungsröhre,
e = Behälter für den Vergaser,
f = Nadel mit Haken,
g = Gläschen für Filterpapier.

Die Menge Antipyrin in Milligramm, die von 100 *mg* Kohle unter folgenden Umständen adsorbiert wird, nennen wir den Antipyrintiter der aktiven Kohle.

20 *ccm* einer genau 1 *g* Antipyrin in 100 *ccm* destilliertem Wasser enthaltenden Lösung werden in einem mit Korkstopfen verschlossenen Kolben mit genau 0,1 *g* bei 105° C getrockneter aktiver Kohle 5 Min. lang geschüttelt. Wie eigene Versuche beweisen, genügt diese Zeit vollkommen, um einen reproduzierbaren Antipyrinadsorptionswert zu erhalten. 10 *ccm* der durch ein trockenes Faltenfilter filtrierten Lösung versetzt man nun mit 3 *g* krystallisiertem Natriumacetat, dann mit 20 *ccm* einer 0,1 n-Jodlösung. Nach 15—20 Min. gibt man 10 *ccm* Chloroform in das Reaktionsgemisch, um den gebildeten schwarzbraunen Niederschlag

in Lösung zu bringen, schüttelt gut durch und titriert den Überschuß an Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurück. Als Endanzeiger kann eine 1%ige Stärkelösung verwendet werden. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 9,4 *mg* Antipyrin. Multipliziert man also die Anzahl Kubikzentimeter verbrauchter Jodlösung mit 9,4, so bekommt man die Menge Antipyrin in Milligramm, die in der Hälfte des Filtrats vorhanden ist. Ziehen wir das Doppelte dieser Menge von 200 ab, so gelangen wir zu dem Antipyrintiter der fraglichen aktiven Kohle, der die von 100 *mg* aktiver Kohle adsorbierbare Menge Antipyrin in Milligramm bedeutet.

Zur Alkoholbestimmung wird immer eine bei 105° C getrocknete aktive Kohle genommen, die in einer mit Kork verschlossenen Flasche vorrätig gehalten werden kann. Die anzuwendende Menge wird — wie schon vorher gesagt — aus dem Antipyrintiter berechnet. So werden z. B. von einer Kohle mit dem Antipyrintiter 40 deren 30—38 *mg*, aus einer Kohle mit dem Titer 65 18—23 *mg* auf einer kleinen Apothekerhandwaage abgewogen.

Beschreibung des Verfahrens.

Zur Bestimmung des Äthylalkohols auf chemischem Weg nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption sind folgende Reagenzien nötig:

Aktive, bei 105° C getrocknete Kohle von bekanntem Antipyrintiter.

Grobgekörnter Bimsstein von einer Durchschnittskorngröße von etwa 1 *mm*. Auf übliche Weise gekörnter und von Staub abgesiebter Bimsstein wird zuerst mit Wasser, dann mit 20%iger Salpetersäure mehrmals ausgekocht, mit Wasser ausgewaschen, endlich getrocknet und ausgeglüht.

Kleine, runde, in den Vergaser (in Abb. 49, S. 404, mit „c" bezeichnet) passende Filterpapierstücke. Diese werden mit Hilfe eines Korkbohrers entsprechender Größe aus einem Filterpapier „Schleicher & Schüll Nr. 589" ausgestochen.

0,1 n-Kaliumdichromatlösung. 200 *ccm* 0,5 n-Kaliumdichromatlösung und 200 *ccm* Wasser werden unter ständiger Kühlung in einem Jenaer Stehkolben von 1000 *ccm* nach und nach mit 600 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Die abgekühlte Lösung ergänzt man in einem Meßkolben von 1000 *ccm* Inhalt mit einer Schwefelsäure, die durch vorsichtiges Mischen von 4 Raumteilen Wasser und 6 Raumteilen konz. Schwefelsäure hergestellt worden ist, bis zur Marke.

Grobe Krystalle von Kaliumhydrocarbonat.

Festes Kaliumjodid.

0,1 n-Natriumthiosulfatlösung.

1%ige Stärkelösung.

Der Apparat (Abb. 49, S. 404) besteht aus den Gaswaschflaschen „a" und „b" mit Sinterglas-Gasverteilern G 3. Es ist von

Wichtigkeit, daß die Gasverteiler nahe am Boden der Waschflaschen angebracht werden. Zwischen den Gaswaschflaschen ist ein Vergaser „c" mit Sinterglasplatte G 3 angebracht, der mit dem Glasrohr „d" durch ein Stück Gummischlauch dicht verbunden ist; Schliffe vermitteln die Verbindung mit den Gaswaschflaschen. Der ganze Apparat steht in einem entsprechenden Holzblock. Es gehören endlich zum Apparat ein Behälter und ein Glasstopfen, die zum Abstellen des Vergasers benutzt werden, und die beide mit dem Vergaser durch Schliff verbunden sind. Eine stärkere Nadel mit Haken dient zum Herausnehmen der Filterpapierstücke aus dem Vergaser. Diese Gegenstände befinden sich ebenfalls in den entsprechenden Bohrungen des Holzblocks.

Zur Bestimmung von Äthylalkohol wird der Apparat wie folgt vorbereitet: In dem reinen, trockenen Vergaser wird ein passendes Filterpapier mit Hilfe eines kleinen Glasstabes, besser eines Glasrohres, auf die Sinterglasplatte gedrückt. Nun streut man in den Vergaser die mit einer kleinen Handwaage abgewogene, einem Antipyrintiter von 12—15 entsprechende Menge aktive Kohle mittels eines bis zum Boden reichenden Glasrohres, breitet die Kohle auf dem Filterpapier durch sanftes Klopfen gleichmäßig aus und deckt mit einem zweiten Stück Filterpapier mittels des kleinen Glasrohres zu. Der gekörnte, etwa 0,3 *g*[1]) betragende Bimsstein dient zur Aufnahme der Untersuchungssubstanz. Den so vorbereiteten Vergaser stellt man in seinen angeschliffenen Behälter und verschließt ihn mit seinem Glasstopfen. Beide Gaswaschflaschen werden genau mit je 25 *ccm* saurer Kaliumdichromatlösung beschickt. Die Sinterglas-Gasverteiler müssen vor dem Zusammenstellen unbedingt mit Wasser befeuchtet werden, da sonst beim Durchleiten der Alkoholdämpfe eine teilweise Oxydation bis zu Kohlensäure zu befürchten ist. Dieser Umstand kann der katalytischen Wirkung des porösen Glasfilters zugeschrieben werden. Es ist übrigens ratsam, die Gasverteiler erst nach dem Abwägen der Untersuchungssubstanz einzulegen. Zum Einwägen der alkoholhaltigen Flüssigkeit wird das Gewicht des vorbereiteten Vergasers samt einer kleinen Phiole mit etwa 0,3 *g* gekörntem Bimsstein auf einer empfindlichen analytischen Waage mit 0,1 *mg* Genauigkeit festgestellt. Nun tropft man mittels einer fein ausgezogenen Pipette 2 bis 3 Tropfen von der Untersuchungssubstanz auf den in dem Vergaser befindlichen Bimsstein und bedeckt sofort mit dem Inhalt der mitgewogenen Phiole. Es ist ratsam, die im Vergaser befindliche Luft durch Saugen mittels einer Pipette zu erneuern. Dies ist besonders bei hochprozentigen alkoholhaltigen Flüssigkeiten am Platz. Nun werden der verschlossene Vergaser und die Phiole abermals gewogen. Die Differenz zeigt die Menge der zur Bestimmung gelangenden Flüssigkeit an. Ist die Flüssigkeit

[1]) Bei einer Einwage von 8—10 Tropfen Flüssigkeit wird etwa die doppelte Menge Bimsstein (0,6—0,7 *g*) genommen.

niedrig-prozentig (bis 5%) an Alkohol, so wird eine entsprechend größere Menge, etwa 8—10 Tropfen, Untersuchungssubstanz eingewogen. Man stellt die mit Wasser befeuchteten Gasverteiler in die Gaswaschflaschen, legt den Vergaser in den Schliff der Gaswaschflasche „a" ein und schließt nach Entfernen des Glasstopfens des Vergasers auch die zweite Gaswaschflasche „b" mittels der Glasröhre „d" an. Das Zusammenstellen der Apparatur muß natürlich so schnell wie möglich geschehen. Es ist ratsam, noch eine dritte mittels Gummischlauchs dicht an die Apparatur angeschlossene Gaswaschflasche mit einem Sinterglas-Gasverteiler G 3 und mit etwa 30 *ccm* schwefelsaurer Dichromatlösung anzuwenden, die den Zweck hat, die durchzuleitende Luft von etwa vorhandenen reduzierenden Stoffen zu befreien. Eine halbe Stunde lang wird endlich ein kräftiger Luftstrom (etwa 20—25 *l*) durch die Apparatur gesaugt. Bei der Einwage von 8—10 Tropfen ist es allerdings notwendig, die Luft eine längere Zeit, etwa 1½ Stdn., durchzuleiten[1]).

Nach Abstellung des Luftstromes wird die Apparatur auseinander genommen, der Inhalt der Gaswaschflaschen „a" und „b" in Erlenmeyerkolben von je 500 *ccm* Inhalt mit Glasstopfen übergespült, und zwar wie folgt: Man gießt etwa 100 *ccm* Wasser in den Erlenmeyerkolben, auf den auch ein Trichter von etwa 12 *cm* Durchmesser aufgelegt worden ist. Der Sinterglas-Gasverteiler wird durch Einspritzen von Wasser und durch Einblasen von Luft — vorteilhaft mit einem kleinen, an der Seite mit einem erhitzten Draht durchstochenen Gummiballon — abgespült. Nun gießt man erst den Inhalt der Gaswaschflaschen in den Kolben und wäscht mehrmals mit destilliertem Wasser nach. Es ist von Wichtigkeit, daß der Inhalt der Gaswaschflasche durch Hinzufügen von Wasser nicht erwärmt wird, welcher Umstand — wie anfangs schon erwähnt — zum Weiteroxydieren der gebildeten Essigsäure führen würde.

Den auf etwa 400 *ccm* ergänzten Inhalt der Erlenmeyerkolben versetzt man nun mit je 5 *g* Kaliumbicarbonat (großen Krystallen) und verschließt sofort die Kolben (aber nur locker) mit den mit Wasser befeuchteten Glasstöpseln. Nach Aufhören der kräftigen Kohlendioxyd-Entwicklung wirft man je etwa 2 *g* Jodkalium in die Kolben und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indikator, bis die blaue Farbe der Lösung

[1]) Will man diese Zeit abkürzen, so kann man den Vergaser erwärmen. Zu diesem Zweck wird ein an einem Messingstiel befindlicher, etwa 1 *cm* breiter, ringförmiger Behälter von etwas größerem Durchmesser als der Vergaser um diesen so angebracht, daß der Vergaser den Ring nicht berührt. Durch Erwärmen des Messingstieles auf etwa 100° C kann der „Vergaser" durch Wärmeleitung miterwärmt werden. Auf diese Weise kann die Zeit des „Vergasens" auch bei größeren Einwagen auf ½ Stde. abgekürzt werden. Von uns wird aber das „Vergasen" ohne Erwärmen schon wegen der Gefahr des Überhitzens bevorzugt.

eben in Hellgrün umschlägt. Die Differenz der zwei Titrationen zeigt die Menge Kaliumdichromat — ausgedrückt in 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung — an, die zum Oxydieren des vergasten Äthylalkohols zu Essigsäure notwendig war. 1 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung entspricht 11,51 *mg* Äthylalkohol.

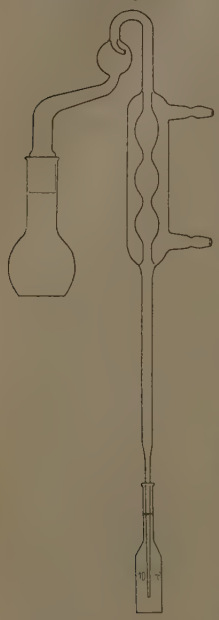


Abb. 50.

Mit dem soeben beschriebenen Verfahren haben wir zuerst Blindversuche durchgeführt, bei denen Wasser anstatt Alkohol in den regelmäßig mit aktiver Kohle und Bimsstein beschickten „Vergaser" eingewogen wurde. Die Differenz der Titrationen (Gaswaschflaschen „a" und „b") betrug lediglich 0,02 *ccm* 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung, die als Versuchsfehler der jodometrischen Dichromatbestimmung zu betrachten ist.

Die Blindversuche mit Campher, Menthol, ätherischen Ölen usw. (mit Natriumchlorid verrieben und in einer der alkoholischen Lösung entsprechenden Menge eingewogen) führten zu demselben Ergebnis. Dann haben wir das Verfahren an selbstthergestellten Wasser-Alkohol-Gemischen bekannter Stärke (mit einem Alkoholgehalt von 1—85% dem Gewichte nach) erprobt. Wie aus Tab. II (S. 410/411) ersichtlich ist, konnte der Alkoholgehalt immer mit einem Versuchsfehler, der weniger als $\pm$ 1% betrug, bestimmt werden. Dann wurde die Bestimmung des Alkoholgehaltes selbst hergestellter Präparate, wie Campherspiritus (mit etwa 10% Campher), Mentholspiritus, Zahntropfen, „Kölnisches" Wasser, Senfspiritus usw. nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption vorgenommen. Auch in diesen Fällen blieb der Versuchsfehler unter $\pm$ 1% (vgl. Tab. III, S. 412/414). Endlich bestimmten wir den Alkoholgehalt von Weinen, Tinkturen usw. auch mit recht befriedigendem Resultat (Tab. III).

Der Alkoholgehalt von Weinen wurde auch nach dem Destillierverfahren kontrolliert. Bei diesen Versuchen benutzten wir den in der Abb. 50 wiedergegebenen Apparat, dessen Destillierkolben von etwa 50 *ccm* Inhalt mit einem Schliff mit dem Kühler verbunden werden konnte. Als Dichtungsmittel wurde eine 80%ige Chlorcalciumlösung verwendet. Als Vorlage diente ein kleiner Meßkolben von 10 *ccm* Inhalt, der mit etwa 1 *ccm* Wasser beschickt wurde. Die ausgezogene Spitze des Kühlers tauchte während der Destillation unter den Wasserspiegel. 10 *ccm* Untersuchungsflüssigkeit, mit 3 *ccm* 80%iger Chlorcalciumlösung und mit wenig Tannin versetzt, wurden der Destillation unterworfen. Um einen Siedeverzug zu vermeiden, wurde grobgekörnter Bimsstein in den Destillierkolben gegeben. Insgesamt wurden etwa 9 *ccm*

Flüssigkeit abdestilliert; dann wurde der Alkoholgehalt des Destillats wie üblich bestimmt. Zum Abmessen der Untersuchungsflüssigkeit bei 15° C diente der kleine 10 *ccm* fassende Meßkolben, der dann 3—4mal mit je 1 *ccm* konz. Chlorcalciumlösung nachgespült wurde. Beim Abmessen der Untersuchungsflüssigkeit konnte natürlich gleichzeitig auch deren spezifisches Gewicht durch Abwägen des Kolbeninhalts festgestellt werden. Die Verwendung der konz. Chlorcalciumlösung beim Destillieren bietet den Vorteil des gleichmäßigen Siedens der Flüssigkeit ohne Stoßen. Aber auch dem Anbrennen des Kolbeninhalts bzw. dem Zerplatzen des Kolbens ist damit vorgebeugt, da das geschmolzene Chlorcalcium nach dem Abdestillieren des Wassers stundenlang in ruhigem Sieden erhalten werden kann.

Nur einmal versagte das direkte Verfahren, und zwar bei der Untersuchung von einem Vanillelikör, obwohl sich der Alkoholgehalt einer von uns hergestellten alkoholischen Rohrzucker- bzw. Traubenzuckerlösung mit der beschriebenen Methode sehr genau bestimmen ließ. Aber auch in solchen Fällen, besonders wenn auch andere flüchtige Stoffe vorhanden sind, läßt sich der Alkoholgehalt im Destillat nach dem neuen Verfahren sehr gut bestimmen.

Die Äthylacetat enthaltenden, sogenannten Franzbranntweine können nur nach Verseifen mit dem neuen Verfahren auf ihren Alkoholgehalt untersucht werden. Es muß aber auch der Äthylacetatgehalt festgestellt werden, um den diesem Werte entsprechenden Alkoholgehalt von dem Gesamtalkohol abziehen zu können. Ein gewogener Anteil des zu untersuchenden Franzbranntweins wird gegen Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge genau neutralisiert und mit einem bekannten Überschuß (etwa 50%) derselben Natronlauge versetzt. Nach 1 Stde. titriert man den Überschuß an Lauge mit einer 0,1 n-Salzsäure zurück. Als Indikator benutzt man 5—10 Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthalein-Lösung. Die Bestimmung wird in einem mit Glasstöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben ausgeführt. Aus dem Verbrauch an 0,1 n-Natronlauge kann der als Äthylacetat gebundene Äthylalkohol berechnet werden. Zur Bestimmung des Gesamtalkoholgehaltes wird ein gewogener Anteil des Franzbranntweins mit etwa dem Doppelten der Menge 10%iger Natronlauge, die zur Verseifung notwendig ist, versetzt und das Gewicht des Reaktionsgemisches festgestellt. Nach 1 Stde. wird der Alkoholgehalt des Reaktionsgemisches und dadurch der des Franzbranntweins nach dem schon beschriebenen Verfahren ermittelt.

Chloroform-Äthylalkohol-, Äthyläther-Äthylalkohol-Dämpfe lassen sich auf die beschriebene Weise nicht trennen. Diese Aufgabe muß anders gelöst werden. Trotzdem kann das von uns mitgeteilte Verfahren bzw. Prinzip bei der Bearbeitung verschiedener analytischer Probleme der flüchtigen Stoffe gute Dienste leisten. Wir hoffen, selbst über die Lösung solcher Probleme (z. B. Bestimmung von Methyl- und Äthylalkohol nebeneinander und von den Estern der genannten Alkohole usw.) in Kürze berichten zu können.

Tabelle II.

Oxydationsversuche an reinem Äthylalkohol mittels Kaliumdichromats nach dem Vergasungsverfahren.

Äthylalkoholgehalt des eingewogenen wäßrigen Alkohols Gew. %	Einwage g	Menge der aktiven Kohle „I" bzw. „M" g*)	Verbrauchte 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung Gaswaschflasche „a" ccm	Gaswaschflasche „b" ccm	Alkoholgehalt gefunden Gew. %	Δ %	Anmerkung
1,00	10 Tropfen = 0,2568	ohne Verwendung von aktiver Kohle	22,74	25,00	1,013	+ 1,3	15 Minuten „kalter", 15 Minuten „warmer" Luftstrom durchgeleitet
	10 Tropfen = 0,2171		23,11	25,00	1,002	+ 0,2	
5,37	5 Tropfen = 0,1116		19,77	25,00	5,39	+ 0,37	
	5 Tropfen = 0,1000		20,32	25,00	5,39	+ 0,37	
10,30	3 Tropfen = 0,0512		20,43	25,00	10,27	— 0,29	30 Minuten „kalter" Luftstrom durchgeleitet
	2 Tropfen = 0,0302		22,32	25,00	10,22	— 0,78	
20,63	2 Tropfen = 0,0240		20,67	25,00	20,76	+ 0,63	
	3 Tropfen = 0,0426		17,37	25,00	20,62	— 0,05	

25,86	3 Tropfen = 0,0426	ohne Verwendung von aktiver Kohle	15,42	25,00	25,89	+ 0,12	30 Minuten „kalter“ Luftstrom durchgeleitet
	2 Tropfen = 0,0219		20,07	25,00	25,91	+ 0,19	
56,72	2 Tropfen = 0,0197		15,28	25,00	56,79	+ 0,12	
	3 Tropfen = 0,0203		15,06	25,00	56,36	— 0,63	
83,07	3 Tropfen = 0,0240		7,60	25,00	83,46	+ 0,47	
	2 Tropfen = 0,0172		12,50	25,00	83,36	+ 0,35	
1,00	10 Tropfen = 0,1880	„M“ 0,02	23,36	25,00	1,0041	+ 0,41	15 Min. „kalt“ 15 Min. „warm“ vergast
	10 Tropfen = 0,1904	„I“ 0,03	23,34	25,00	1,0035	+ 0,35	90 Min. „kalt“ vergast
10,30	3 Tropfen = 0,0402	„M“ 0,02	21,41	25,00	10,28	— 0,19	
56,72	3 Tropfen = 0,0210	„M“ 0,02	14,60	25,00	57,00	+ 0,49	30 Minuten „kalt“ vergast
	3 Tropfen = 0,0212	„I“ 0,03	14,60	25,00	56,46	— 0,46	
95,20	3 Tropfen = 0,0184	„M“ 0,02	9,70	25,00	95,71	+ 0,54	

*) Der Antipyrintiter der aktiven Kohle „I“ betrug 40, der von „M“ 68.

Tabelle III.

Äthylalkoholbestimmungen nach dem Vergasungsverfahren an praktischen Beispielen.

Äthylalkoholgehalt und Zusammensetzung der Untersuchungssubstanz	Einwage (je 3 Tropfen)	Menge der aktiven Kohle „I" bzw. „M"	Verbrauchte 0,1 n-Natriumthiosulfat-Lösung		Alkoholgehalt gefunden	Δ	Anmerkung
			Gaswaschflasche „a"	Gaswaschflasche „b"			
	g	*g*	*ccm*	*ccm*	Gew. %	%	
Salicylspiritus Salicylsäure 1,87% Alkohol 81,52 Gew. %	0,0188	—	11,70	25,00	81,43	— 0,11	
	0,0196	—	11,10	25,00	81,63	+ 0,13	
Campherspiritus Campher 9,55% Alkohol 75,10 Gew. %	0,0199	„M" 0,02	12,00	25,00	75,19	+ 0,12	
	0,0195	„I" 0,03	12,20	25,00	75,55	+ 0,59	
Mentholspiritus Menthol 3,05% Alkohol 80,53 Gew. %	0,0202	„I" 0,03	11,00	25,00	79,77	— 0,94	
	0,0205	„M" 0,02	10,60	25,00	80,85	+ 0,40	
Senfspiritus Senföl 1,96% Alkohol 81,46 Gew. %	0,0198	„M" 0,02	11,00	25,00	81,38	— 0,10	
	0,0191	„I" 0,03	11,50	25,00	81,35	— 0,14	
„Kölnisches Wasser" Ätherische Öle (Citronen-, Orangenblüten-, Bergamott-, Geranium-, Lavendelöl) 4%, Glycerin 1%, Alkohol 82,69 Gew. %	0,0183	„I" 0,03	11,80	25,00	83,02	+ 0,40	
	0,0200	„M" 0,02	10,70	25,00	82,30	— 0,47	

Mundwasser I Anis-, Zimt-, Nelken-, Pfefferminzöl und Salol 5,18%, Alkohol 90,27 Gew. %	0,0182	„I“ 0,03	10,80	25,00	89,80	— 0,52	Antipyrintiter der aktiven Kohle „I“ = 40 Antipyrintiter der aktiven Kohle „M“ = 68 30 Minuten „kalt“ vergast
	0,0182	„M“ 0,02	10,60	25,00	91,07	+ 0,89	
Mundwasser II Anis-, Zimt-, Nelken-, Pfefferminzöl, Salol 5,18%, Chloroform 0,77%, Alkohol 89,54 Gew. %	0,0176	„I“ 0,03	11,10	25,00	90,90	+ 1,63	
Alkohol in 5%iger Natronlauge Alkohol 64,72 Gew. %	0,0200	„I“ 0,03	13,80	25,00	64,46	— 0,40	
Alkohol in 30%iger Rohrzuckerlösung. Alkohol 27,72 Gew. %	0,0253	„M“ 0,02	18,96	25,00	27,48	— 0,87	
Alkohol in 30%iger Traubenzuckerlösung Alkohol 22,1 Gew. %	0,0259	„M“ 0,02	20,03	25,00	22,09	— 0,05	
Franzbranntwein Kochsalz 1,79%, Glycerin 9,80%, Menthol 1%, Essigäther 8,40% (= 4,39 Gew. % Äthylalkohol), Gesamtalkoholgehalt 65,70 Gew. % Verdünnungen mit 10%iger Natronlauge. I. Franzbranntweingehalt 61,43 Gew. %. II. Franzbranntweingehalt 59,25 Gew. %.	(Verdünng. I) 0,0226 (= 0,01388 Franzbranntwein)	„I“ 0,03	17,13	25,00	65,26	— 0,67	
	(Verdünng. II) 0,0229 (= 0,01357 Franzbranntwein)	„M“ 0,02	17,27	25,00	65,56	— 0,21	
	(Verdünng. II) 0,0212 (= 0,01256 Franzbranntwein)	„M“ 0,02	17,90	25,00	65,06	— 0,97*)	*) Verseifungsdauer 3 Stunden
Tokajer Wein Alkoholgehalt nach dem Destillationsverfahren 11,17 Gew. %	0,0369	„M“ 0,02	21,45	25,00	11,07	— 0,90	
	0,0362	„I“ 0,03	21,52	25,00	11,06	— 0,93	

Fortsetzung umstehend.

Fortsetzung von Tabelle III.

Äthylalkoholgehalt und Zusammensetzung der Untersuchungssubstanz	Einwage (je 3 Tropfen)	Menge der aktiven Kohle „I" bzw. „M"	Verbrauchte 0,1 n-Natriumthiosulfat Lösung		Alkoholgehalt gefunden	Δ	Anmerkung
			Gaswaschflasche „a"	Gaswaschflasche „b"			
	g	*g*	*ccm*	*ccm*	Gew. %	%	
China-Eisen-Wein I Alkoholgehalt nach dem Dest.-Verf. 8,63 Gew. %	0,0378	„M" 0,02	22,18	25,00	8,59	— 0,46	
China-Eisen-Wein II Alkoholgehalt nach dem Dest.-Verf. 9,43 Gew. %	0,0393	„M" 0,02	21,77	25,00	9,46	+ 0,32	
Tinct. Aurantii conferta der Pharm. Hung. IV mit einem Trockenrückstand von 14%	0,0214	„I" 0,03	14,80	25,00	54,86	—	
	0,0220	„M" 0,02	14,50	25,00	54,93	—	
Tinct. Chamomillae der Pharmacop. Hung. IV	0,0217	„I" 0,03	13,90	25,00	58,88	—	
	0,0220	„M" 0,02	13,80	25,00	58,60	—	
Tinct. Amara der Pharm. Hung. IV (mit alkoholischem Zimtwasser zubereitet)	0,0307	„I" 0,03	20,61	25,00	16,46	—	
	0,0307	„M" 0,02	20,63	25,00	16,38	—	
Mundwasser (ohne Chloroform)	0,0205	„I" 0,03	14,30	25,00	60,08	—	
Haarwasser mit Salicylsäure, Liquor Carbonis detergens usw.	0,0218	„M" 0,02	13,10	25,00	62,83	—	

Quantitative Bestimmung von Nicotinsäurediäthylamid und Phthalsäure-bis-diäthylamid.

Von

K. A. Jackerott und **F. Reimers.**

Aus dem Kontroll-Laboratorium des dänischen Gesundheitsamtes und aus dem Laboratorium der Pharmacopoekommission, Kopenhagen.

[Eingegangen am 12. August 1939.]

Zur quantitativen Bestimmung von Amiden wird gewöhnlich die Hydrolyse durch Kochen mit Säure oder Lauge und nachfolgende Destillation und Titration des entwickelten Ammoniaks angewendet. In ähnlicher Weise ist es in manchen Fällen möglich, substituierte Amide zu bestimmen, nämlich dann, wenn das durch die Hydrolyse gebildete Amin einen so niedrigen Siedepunkt besitzt, daß es sich quantitativ abdestillieren läßt.

Ein substituiertes Amid, das dieser Forderung entspricht, ist das Nicotinsäurediäthylamid (Coramin), das sich in Nicotinsäure und Diäthylamin zersetzen läßt, welch letzteres den Siedepunkt 56° hat; die Bestimmung des Diäthylamins bietet deshalb keine größeren Schwierigkeiten. Bisher ist zur quantitativen Bestimmung von Nicotinsäurediäthylamid nur die Isolierung durch Ausschütteln mit Äther und nachfolgende Wägung des Ätherrückstandes vorgeschlagen worden. Wir haben daher die Hydrolyse und die quantitative Bestimmung des Nicotinsäurediäthylamids näher untersucht.

In den letzten Jahren sind verschiedene Spezialpräparate in den Handel gebracht worden, deren Inhaltsstoffe in bezug auf chemische Zusammensetzung und pharmakologische Wirkung dem Nicotinsäurediäthylamid nahekommen. Von diesen hat das zuerst erschienene Phthalsäure-bis-diäthylamid (Neospiran) eine gewisse Anwendung gefunden, weshalb wir auch diesen Stoff in unsere Untersuchung einbezogen haben.

1. Nicotinsäurediäthylamid.

Versuchsmaterial.

Zu den Untersuchungen sind sechs verschiedene Präparate von Nicotinsäurediäthylamid herangezogen worden, die Fabriken in der Schweiz, Böhmen, Schweden und Dänemark entstammen. Die Reinheit der Präparate geht aus Tabelle I (S. 416) hervor.

Es handelt sich also um ein sehr unreines (B) und fünf durchgängig sehr reine Präparate.

Tabelle I.

Analyse von verschiedenen Nicotinsäurediäthylamid-Präparaten.

Präparat	Lösung 1 + 9	Spez. Gew.	Erstarr.-Punkt °	Diäthylamin	Nicotinsäure %	Wasser %	Chlorid	Glührückstand %
A	klar und farblos	1,065	22,6	—	—	< 2	Spur	—
B	opalisierend, schwach gelb	1,068	22,4	—	etwa 1,5	< 2	+	—
C	klar, beinahe farblos	1,065		Spur	—	< 2	—	—
D	„	1,065	23,8	Spur	—	< 2	—	—
E	klar und farblos	1,066		—	—	< 2	Spur	—
F	„	1,064	23,8	—	—	< 2	Spur	—

Hydrolyse von Nicotinsäurediäthylamid.

Die Untersuchung der Hydrolyse von Nicotinsäurediäthylamid mit Säure und Lauge wurde in folgender Weise ausgeführt: 0,500 *g* Nicotinsäurediäthylamid (Präparat D) wurden mit 20 *ccm* der in Tab. II (S. 417) aufgeführten Flüssigkeiten am Rückflußkühler in den angegebenen Zeiten gekocht. Der Kühler wurde dann mit 5—10 *ccm* Wasser ausgespült und die Lösung nach dem Erkalten mit Natriumhydrocarbonat neutralisiert (hierdurch vermeidet man Erwärmung der Lösung), in einem Scheidetrichter mit 10 *ccm* konz. Natronlauge versetzt und 3mal mit je 25 *ccm* Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformschichten wurden zum Teil eingedampft; der Rest Chloroform wurde durch einen Luftstrom, schließlich durch ein wenig Äther und Abdampfen auf dem Wasserbad entfernt. Das Trocknen des Kolbens erfolgte nach Lagern an der Luft durch zweitägiges Stehen im Schwefelsäure-Exsiccator. Zur Isolierung wendeten wir Chloroform statt Äther an, da es sich von diesen beiden Lösungsmitteln für Nicotinsäurediäthylamid als das beste erwies, und da aus einigen Versuchen hervorging, daß kein wesentlicher Verlust bei dem Abdampfen des Chloroforms auftrat. So wurden bei dem Ausschütteln von Nicotinsäurediäthylamid-Lösungen, die 0,643 *g* bzw. 0,0746 *g* enthielten, 0,641 *g* bzw. 0,0747 *g* wiedergefunden. Die Analyse einer Coraminlösung gab beim Ausschütteln mit Äther 25,1 und 25,0%, mit Chloroform 25,5 und 25,4% und nach der im folgenden beschriebenen Methode 25,6%.

Da die hydrolytisch gebildete Nicotinsäure von dem Natriumhydroxyd gebunden und deshalb nicht ausgeschüttelt wird und da das Diäthylamid teils bei dem Abdampfen des Chloroforms, teils im Exsiccator mit Schwefelsäure verschwindet, wird die auf diesem Wege isolierte Substanz ausschließlich aus nicht hydrolysiertem Nicotinsäurediäthylamid bestehen.

Tabelle II.
Hydrolyse von 0,500 *g* Nicotinsäurediäthylamid durch Kochen mit 20 *ccm* Säure oder Lauge.

	Hydrolysiert nach Minuten				
	10 %	20 %	30 %	60 %	120 %
Etwa 2 n-Salzsäure . . .	—	—	12,7	25,8	48,8
„ 5 n-Salzsäure . . .	—	—	56,0	84,8	96,9
„ 10 n-Salzsäure . . .	—	—	46,5	68,0	93,5
„ 5 n-Natronlauge . .	37,1	98,8	100,0	—	—

Die Ergebnisse der Hydrolysenuntersuchungen sind in Tabelle II zu finden. Die Tabelle zeigt, daß die Hydrolyse des Amids durch Salzsäure schwierig, durch Natriumhydroxyd sehr schnell erreicht wird.

Analysenmethode für Nicotinsäurediäthylamid.

Die Analyse von Nicotinsäurediäthylamid, die auf der Hydrolyse mit Natriumhydroxyd und dem Abdestillieren des gebildeten Diäthylamins beruht, kann wie folgt ausgeführt werden:

0,400 *g* Nicotinsäurediäthylamid — oder eine entsprechende Menge eines Nicotinsäurediäthylamid-Präparates — mischt man in einem Literkolben mit 100 *ccm* Wasser und 100 *ccm* konz. Natriumhydroxydlösung. Nach Zusatz einiger Stücke Bimsstein verbindet man den Kolben mit einem Kjeldahl-Destillationsapparat. Als Vorlage dient ein 250 *ccm*-Erlenmeyerkolben, der 25,00 *ccm* 0,1 n-Salzsäure enthält. Die Verlängerung des Kühlrohres muß ein wenig unter der Oberfläche der Salzsäure münden.

Das Gemisch im Kolben erwärmt man langsam bis zum beginnenden Sieden und erhitzt dann 20 Min. lang so gelinde, daß die Flüssigkeit wohl siedet, jedoch nichts oder fast nichts überdestilliert. Darauf destilliert man mit kräftiger Flamme unter guter Kühlung ungefähr 100 *ccm* über. Durch einen im Stopfen angebrachten Scheidetrichter[1]) gibt man jetzt 25 *ccm* Wasser in den Literkolben und destilliert weiter, bis man im ganzen ungefähr 125 *ccm* Destillat hat. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird mit 0,1 n-Natriumborat- oder Natriumhydroxyd-Lösung titriert (Indikator Methylrot). Von den zur Neutralisation des überdestillierten Amins verbrauchten Kubikzentimetern 0,1 n-Salzsäure zieht man einen Blindwert, der durch Destillation eines Gemisches von 100 *ccm* Wasser und 100 *ccm* konz. Natronlauge bestimmt wird, ab. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,01781 *g* Nicotinsäurediäthylamid [$C_5H_4N \cdot CON(C_2H_5)_2 = 178{,}13$].

Zu dieser Analysenmethode ist folgendes zu bemerken:

[1]) Siehe A. C. Andersen und B. Norman Jensen, diese Ztschrft. **67**, 427, 430 (1925/26).

Wenn wesentliche Mengen überdestillieren, bevor das Nicotinsäurediäthylamid vollständig hydrolysiert ist, wird etwas Nicotinsäurediäthylamid mit übergehen, das nicht nur ein zu niedriges Resultat bedingt, sondern auch einen unscharfen Umschlag beim Titrieren. Kocht man gleich kräftig, findet man nur etwa 95% wieder, und zwar wechselt der Prozentgehalt in den einzelnen Versuchen sehr. Kocht man so, daß im Laufe von 10 Min. etwa 25 *ccm* übergehen, findet man etwa 98%. Indessen kann die Flamme leicht so reguliert werden, daß höchstens ein paar Kubikzentimeter in den 20 Minuten übergehen, die zur vollständigen Hydrolyse erforderlich sind.

Wenn die Verlängerung des Kühlers nicht unter der Oberfläche der Salzsäure in der Vorlage mündet, wird etwas Diäthylamin verloren gehen.

Da Diäthylamin einen höheren Siedepunkt hat als Ammoniak, ist es notwendig, etwas länger zu destillieren als bei Kjeldahlanalysen, um das Diäthylamin quantitativ überzutreiben. Fängt man nur 80 oder 100 *ccm* auf, so geht bei fortgesetzter Destillation noch eine geringe Menge Amin über, entsprechend 0,1 bzw. 0,05 *ccm* 0,1 n-Salzsäure. Der angegebene Zusatz von Wasser und die darauffolgende Destillation von 25 *ccm* sind ausreichend; bei erneuter Wasserzugabe und Destillation wird jetzt nur noch eine Aminmenge erhalten, die 0,02 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht. Es gibt auch kein wesentlich besseres Resultat, wenn man auf einmal 125 *ccm* Wasser zusetzt und abdestilliert; augenscheinlich trägt der höhere Siedepunkt in der durch das Eindampfen konzentrierten Flüssigkeit dazu bei, daß das Amin vollständig übergeht. Der Blindwert mit den angewendeten Reagenzien betrug 0,04 *ccm* 0,1 n-Salzsäure.

Die Analysenresultate der sechs verschiedenen Präparate von Nicotinsäurediäthylamid nach der beschriebenen Methode sind in Tabelle III (S. 419) zusammengestellt und zeigen im allgemeinen gute Übereinstimmung. Doch ergab es sich, daß einzelne Resultate — die ersten, die mit einem Destillationsapparat erhalten wurden — öfters niedriger waren als die nachfolgenden. Mit einem ordentlichen Apparat war der Unterschied höchstens etwa 1%.

Zum Vergleich sind in Tabelle III auch die Resultate von Kjeldahlbestimmungen mitgeteilt. Diese sind nach der von A. C. Andersen und B. Norman Jensen[1]) beschriebenen Modifikation ausgeführt worden, die nach ihrer Angabe bei Pyridinderivaten richtige Resultate gibt, wenn nur das Kochen über 8 Stdn. ausgedehnt wird, nachdem die Flüssigkeit grün geworden ist. Die angeführten Zahlen sind Durchschnittswerte aus 2—4 Analysen. Bei allen Präparaten, die sich als rein erwiesen haben, ist die Übereinstimmung zwischen den Resultaten der beiden Analysenmethoden gut; dagegen war nur die Hydrolysenmethode,

[1]) Diese Ztschrft. **67**, 427 (1925/26).

nicht die Kjeldahlmethode, imstande, nachzuweisen, daß Präparat B, wie in Tabelle I (S. 416) mitgeteilt wurde, nicht rein war.

Tabelle III.
Analyse von Nicotinsäurediäthylamid.

Präparat	A	B	C	D	E	F
Kjeldahlmethode	100,1	100,0	99,8	100,1	99,5	100,3
Hydrolysemethode	98,7	98,6	100,5	100,1	99,6	99,4
„	100,2	98,5	99,9	100,6	98,8	100,2
„	99,6	98,1	100,0	100,0	99,6	100,2
„	97,9	98,4	100,2	99,1	99,2	100,3
„	99,5	98,3	100,1	100,3	99,8	100,0
„	98,6	98,2	99,8	100,0	98,6	
„		98,4			99,7	
„		97,9			99,6	
Durchschnitt	99,1	98,3	100,1	100,0	99,4	100,0

2. Phthalsäure-bis-diäthylamid.

Zu den Untersuchungen sind zwei Präparate, die aus einheimischen Fabriken stammen, herangezogen worden. Beide waren rein und weiß und zeigten einen Schmelzpunkt von 37—39°.

Hydrolyse von Phthalsäure-bis-diäthylamid.

Phthalsäure-bis-diäthylamid läßt sich in ganz gleicher Weise wie Nicotinsäurediäthylamid mit Chloroform ausschütteln; es wurden so beim Ausschütteln von Lösungen, die 0,523 *g* und 0,0652 *g* enthielten, 0,529 *g* und 0,0651 *g* wiedergefunden. Die Untersuchung der Hydrolyse, deren Resultate aus Tabelle IV hervorgehen, läßt sich deshalb genau wie die Untersuchung der Hydrolyse von Nicotinsäurediäthylamid durchführen. Wie aber aus Tabelle IV hervorgeht, ist das Verhalten der beiden Stoffe gegen Säure und Lauge ganz verschieden, indem sich Phthalsäure-bis-diäthylamid durch Lauge nur sehr schwierig, durch verdünnte Salzsäure jedoch sehr leicht hydrolysieren läßt.

Tabelle IV.
Hydrolyse von 0,500 *g* Phthalsäure-bis-diäthylamid durch Kochen mit 20 *ccm* Säure oder Lauge.

	Hydrolysiert nach Minuten			
	15 %	30 %	60 %	120 %
Etwa 2 n-Salzsäure . . .	99,8	99,8	99,8	99,9
„ 5 n-Salzsäure . . .	99,9	99,8	99,8	99,9
„ 10 n-Salzsäure . . .		99,8	99,8	99,8
„ 5 n-Natronlauge .			1,4	1,7

Analysenmethode für Phthalsäure-bis-diäthylamid.

0,300 *g* Phthalsäure-bis-diäthylamid werden 30 Min. am Rückflußkühler mit 20 *ccm* verd. Salzsäure gekocht. Nach dem Erkalten wird die Lösung mittels 80 *ccm* Wasser in einen Literkolben gebracht, worauf 100 *ccm* konz. Natriumhydroxyd-Lösung zugesetzt werden. Im Kjeldahlapparat werden nun gleich unter starkem Erwärmen etwa 100 *ccm* abdestilliert; dann werden durch den Scheidetrichter 25 *ccm* Wasser zugesetzt und weitere 25 *ccm* überdestilliert. Die Verlängerung des Kühlers muß auch hier ein paar Millimeter in die Säure (25,00 *ccm* 0,1 n-Salzsäure) eintauchen. Die Flüssigkeit in der Vorlage wird mit 0,1 n-Natriumhydroxyd-Lösung titriert (Indikator Methylrot). Den Blindwert bestimmt man durch Destillation von 20 *ccm* verd. Salzsäure + 80 *ccm* Wasser + 100 *ccm* konz. Natriumhydroxyd-Lösung. 1 *ccm* 0,1 n-Salzsäure entspricht 0,01381 *g* Phthalsäure-bis-diäthylamid $[C_6H_4(CON[C_2H_5]_2)_2 = 276{,}21]$.

Wenn die Hydrolyse auf 30 Min. ausgedehnt wird, so geschieht das im Hinblick darauf, daß es am sichersten ist, ein wenig länger als unbedingt notwendig zu hydrolysieren, da man nicht — wie beim Nicotinsäurediäthylamid — damit rechnen kann, daß die Hydrolyse sich während der Destillation vollzieht, wenn sie nicht ganz vollständig wäre.

Tabelle V.
Analyse von Phthalsäure-bis-diäthylamid.

Präparat	A		B
Kjeldahlmethode	99,7		99,0
Hydrolysemethode	99,8	99,6	99,1
„	99,5	99,4	99,0
„	100,0	99,6	99,1
„	99,1	99,7	
„	99,6	99,7	
Durchschnitt	99,6		99,1

Tabelle V zeigt gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten, die mit der angegebenen Methode erhalten worden sind, und denjenigen nach dem Kjeldahlverfahren (Durchschnittswerten aus 2—3 Analysenwerten).

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Schnellenbach.

Phosphor, Phosphorsäure. Eine neue titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure baut W. Rathje[1]) auf der Schwerlöslichkeit von Wismutphosphat in verdünnten starken Säuren auf. Die Grundlagen

[1]) Angew. Chem. **51**, 256 (1938).

seiner Vorversuche gehen zum Teil auf Arbeiten der älteren Literatur[1]) zurück, in denen noch vor Ausarbeitung der Phosphorsäurebestimmung mit Ammoniummolybdat die gravimetrische Bestimmung der Phosphorsäure als Wismutphosphat in saurer Lösung angewendet wurde. Da jedoch der zur gewichtsanalytischen Bestimmung notwendige Wismutsalzüberschuß bei seiner Neigung zur Bildung schwerlöslicher Oxyverbindungen in verdünnten Säuren den Wismutphosphatniederschlag leicht verunreinigte, mußte dieses Verfahren der späteren Molybdatmethode weichen. Bei der Wismutbestimmung wird die Bestimmung als Phosphat gern benutzt, da das Wismutphosphat eine ideale Wägungs- und Bestimmungsform darstellt, und nach Arbeiten von L. Rügheimer und E. Rudolfi[2]) genau der theoretischen Zusammensetzung entspricht. Über seine Schwerlöslichkeit in verdünnter Salpetersäure liegen Tabellen von L. Kürthy und H. Müller[3]) vor. Eine gleichfalls auf dieser Schwerlöslichkeit beruhende Leitfähigkeitstitration der Phosphorsäure wurde vor wenigen Jahren von J. Harms und G. Jander[4]) ausgearbeitet.

Rathje gründet nun seine neue Methode auf folgende Umsetzungen: Die Phosphatlösung wird mit Kaliumjodid versetzt und mit einer Wismutsalzlösung bekannten Gehaltes titriert. Nachdem die Wismut-Ionen alle Phosphat-Ionen zu schwerlöslichem Wismutphosphat abgebunden haben, erzeugt der erste Überschuß an Wismut-Ionen mit den Jod-Ionen weniger schwer lösliches Wismutoxyjodid, das durch seine rote Farbe den Endpunkt der Titration anzeigt.

Da die Titration nach Versuchen des Verfassers stark von der Säure- und Jodidkonzentration der Lösung abhängig ist und wegen der daraus resultierenden Kompliziertheit des Systems eine theoretische Berechnung des Titrierfehlers nur sehr schwer möglich wäre, mußten die Titrationsbedingungen empirisch festgelegt werden. Um ein Mitreißen von Fremdstoffen bei dieser Fällungstitration möglichst zu vermeiden, wurde in der Hitze unter Rühren und tropfenweisem Zusatz der Wismutlösung titriert. Zum Ansäuern der Lösung wurde Überchlorsäure und als Titrationsflüssigkeit eine Wismutylperchloratlösung benutzt, da die im Gegensatz zu anderen Wismutsalzen größere Löslichkeit des Wismutylperchlorats das Mitausfallen von basischen Salzen am besten vermied. Die Säurekonzentration soll 0,05—0,5 *ccm* 20%ige Überchlorsäure je 10 *ccm* Flüssigkeit betragen. Bei zu niedriger Säurekonzentration fällt das Wismutphosphat gelatinös und reißt leicht Fremdstoffe mit, bei Anwesenheit von zu viel Säure erfolgt der Farbenumschlag von Gelb nach Rot anstatt von Farblos nach Rot und wird dadurch schwer erkennbar. Als Jodidkonzentration ist ein Gehalt von 3 *mg* Kaliumjodid auf 10 *ccm* Lösung geeignet, der vorteilhaft bei geringer Säurekonzentration auf etwa 10 *mg* heraufgesetzt und bei stärkerem Säuregehalt auf etwa 2 *mg* herabgesetzt wird.

[1]) G. Chancel, Compt. rend. **50**, 416 (1860); vgl. auch diese Ztschrft. **59**, 20 (1920). — [2]) Ann. der Chem. **339**, 349 (1905); vgl. diese Ztschrft. **51**, 569 (1912). — [3]) Biochem. Ztschrft. **147**, 377 (1924); vgl. diese Ztschrft. **80**, 388 (1930). — [4]) Angew. Chem. **49**, 106 (1936); vgl. diese Ztschrft. **111**, 30 (1937/38).

Da auch absolut die angewendete Säuremenge nicht zu hoch sein darf, soll das Flüssigkeitsvolumen der zu titrierenden Flüssigkeit höchstens fünfmal soviel Kubikzentimeter enthalten, wie Milligramm P_2O_5 anwesend sind. Der störende Einfluß von Nitrat und Halogenid wird durch deren Abrauchen mit Überchlorsäure vermieden, Sulfate werden durch Fällung mit Bariumperchlorat entfernt. Da fast alle Kationen, außer den Alkalien, in größerer Konzentration die Titration schon durch Mitausfallen als Fremdstoffe stören können, ist es am vorteilhaftesten, die Phosphorsäure aus der fremdstoffhaltigen Lösung in üblicher Weise mit Ammoniummolybdat zu fällen, den Niederschlag in Natronlauge zu lösen, die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat niederzuschlagen, dann zu filtrieren und zu waschen. Das Filter mit Niederschlag wird in einen Titrierkolben gebracht, mit Überchlorsäure und Kaliumjodid versetzt und die Phosphorsäure mit Wismutylperchlorat titriert. Auf eine formelmäßig richtige Zusammensetzung der Niederschläge braucht bei der zweimaligen Umfällung nicht geachtet zu werden, sondern nur auf vollständige Fällung. Organische Substanzen wie Glycerin, Zucker, Citronensäure und andere stören die Titration auch in kleinen Konzentrationen, da sie Wismutsalze in Lösung halten. Außerdem sind oxydierende Anionen und Kationen dadurch von Einfluß auf die Titration, daß sie das Kaliumjodid zu Jod oxydieren und so die Jodidkonzentration herabsetzen. In gleicher Weise wirkt Silber. Zur Bestimmung der Phosphorsäure in citrathaltigen Auszügen muß diese vorher als Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden.

Aus allen diesen Feststellungen ergibt sich folgende Analysenvorschrift, die allgemein bei Phosphorpentoxydmengen von 10—200 *mg* bei Gegenwart von Fremdstoffmengen bis zur fünffach äquivalenten Menge, wie sie häufig bei Phosphorbestimmungen vorliegen, anwendbar ist:

Eine Probe der zu untersuchenden Substanz, deren Phosphatgehalt etwa 10—100 *mg* P_2O_5 entspricht, wird in Überchlorsäure gelöst und gegebenenfalls zur Entfernung von Chlor, Brom und Fluor abgeraucht. Nach Verdünnen auf etwa 30 *ccm* wird, falls Sulfat-Ion vorhanden ist, die Lösung mit Bariumperchlorat in ausreichender Menge versetzt, mit Natronlauge bis zum Auftreten einer Trübung neutralisiert und mit 0,5 *ccm* 20%iger Überchlorsäure (Kahlbaum, zur Analyse) angesäuert. Nach Zusatz von 1 *ccm* 1%iger Kaliumjodidlösung wird zum Sieden erhitzt und unter starkem Umschwenken heiß durch tropfenweise Zugabe von Wismutylperchloratlösung titriert. Während der Titration muß die Lösung von Zeit zu Zeit zum Aufsieden erhitzt oder dauernd im Sieden erhalten werden. Zweckmäßig befindet sich die Lösung hierbei in einem Erlenmeyerkolben, der mit Hilfe eines Reagensglashalters gehalten und umgeschwenkt werden kann. Die Nähe des Umschlagspunktes macht sich vorher dadurch bemerkbar, daß an der Eintropfstelle eine gelbe Färbung auftritt, die bei weiterer Zugabe von Wismutlösung intensiver wird. Besonders jetzt darf nur unter starkem Umschwenken titriert werden, und das Aufsiedenlassen muß öfter wiederholt werden. Eine Entscheidung, ob der Umschlagpunkt schon oder noch nicht erreicht ist, kann getroffen werden, wenn zum Sieden erhitzt wird: Im ersteren Falle verschwindet

eine Rotfärbung, die bei nicht genügendem Umschwenken der Lösung während der Titration durch die örtlich hohe Wismutkonzentration an der Eintropfstelle entstanden ist, im zweiten Fall verstärkt sie sich durch Hydrolyse zu rotem Wismutoxyjodid. Ist übertitriert, so kann durch Zugabe eines Überschusses weiterer phosphorsäurehaltiger Lösung und durch Erhitzen zum Sieden das rote Wismutoxyjodid aufgelöst und in Wismutphosphat umgewandelt werden. Voraussetzung für diese reversible Umwandlung ist, daß die Säurekonzentration nicht zu hoch (nicht über 0,4 *ccm* 20%ige Überchlorsäure je 10 *ccm*) ist. Ist zu stark übertitriert, so löst sich das gebildete Wismutoxyjodid nur langsam auf.

Herstellung der Wismutylperchloratlösung: Durch Abwägen von Wismutylperchlorat und Lösen in Wasser wird eine Lösung hergestellt, die eine für die zu untersuchenden Phosphatlösungen passende Konzentration hat. Die genaue Einstellung des Titers erfolgt mit Hilfe einer Phosphorsäurelösung bekannten Gehaltes. Eine Urtiterlösung kann dadurch hergestellt werden, daß eine genau abgewogene Menge reinsten Wismuts in konz. Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Überchlorsäure abgeraucht und entsprechend verdünnt wird. Die Wismutylperchloratlösungen hielten ihren Titer während eines halben Jahres völlig konstant. Das Salz Wismutylperchlorat kann durch Eintragen von Wismutoxyd in Überchlorsäure dargestellt werden[1]).

Die neue Bestimmungsmethode wurde bei laufend anfallenden Phosphorsäurebestimmungen bei der Untersuchung von Pflanzenaschen, Rohphosphaten, Rhenaniaphosphaten, Superphosphaten, Thomasmehlen, citronensäure- und citrathaltigen Lösungen und Bodenaufschlüssen angewendet, und die Ergebnisse stimmten mit den gewichtsanalytisch und colorimetrisch ermittelten Werten überein, ja es wurden bei richtiger Wahl der anzuwendenden Bedingungen (Säure- und Jodidkonzentration, Flüssigkeitsvolumen) mit der neuen Methode oft genauere Ergebnisse erhalten. Voraussetzung hierbei ist, daß das Hinzutropfen der Wismutlösung genügend langsam erfolgt, um die Absorption von Fremdstoffen zu vermeiden. Eine gewichtsanalytische Kontrolle ist dadurch leicht möglich, daß der aus der austitrierten Lösung ausgefallene Niederschlag bei Siedetemperatur in einem Filtertiegel gesammelt, geglüht und gewogen wird.

Bei der Bestimmung von Phosphor in Gußeisen ersetzt K. N. Moros[2]) das zur Oxydation des Phosphors benutzte Kaliumpermanganat durch Königswasser. Parallele Bestimmungen von Phosphor im Gußeisen unter Verwendung von Königswasser einerseits, von Permanganat andererseits zeigten Unterschiede von nur 0,003—0,014%.

H. Schnellenbach.

---

[1]) F. Fichter und E. Jenny, Helv. Chimica Acta **6**, 225, 229 (1923). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 868 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 4216 (1937).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Edith Nadler.

Bestimmung charakteristischer Gruppen. Die Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen beschreiben M. Freed und A. M. Wynne[1]). Die Bestimmung basiert auf der Methode von A. Verley und F. Bölsing[2]). Es wird dabei mit kleinen Mengen gearbeitet; die Methode kann nur für nichtflüchtige Substanzen verwendet werden. *Reagenzien:* 1. 12%ige Lösung von Essigsäureanhydrid in trockenem Pyridin (über Bariumoxyd getrocknet). Für Zuckerbestimmungen verwendet man mit Vorteil eine 20%ige Lösung. 2. 0,1 n-Natronlauge. 3. Kresolphthalein.

Ausführung der Bestimmung: Ungefähr 50 *mg* Substanz werden mit 2 *ccm* Reagens (1) vermischt, erhitzt und 1 Min. im Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch mit 5 *ccm* kohlendioxydfreiem Wasser verdünnt und in einen Titrierkolben gebracht; es wird dreimal mit je 10 *ccm* Wasser und einmal mit 10 *ccm* Alkohol nachgewaschen und schließlich titriert. Wenn die Möglichkeit zur Bildung gemischter Anhydride vorliegt, muß man vor der Titration nochmals kochen. Für einige Substanzen wird ein Alkoholgehalt von 50% empfohlen. Tertiäre Alkohole können auf diese Weise nicht bestimmt werden.

Für die Halbmikrobestimmung von Acetyl, besonders von O-Acetylverbindungen hat E. P. Clark[3]) eine rasche und genaue Vorschrift ausgearbeitet. Folgende Reagenzien finden Verwendung: 1. Äthylalkoholische n-Kalilauge. 2. Eine Lösung von 100 *g* krystallisiertem Magnesiumsulfat und 1,5 *g* konz. Schwefelsäure in genau 180 *ccm*. 3. 0,02 n-Kalilauge zur Titration. 4. Phenolrot. *Ausführung:* 10—20 *mg* Einwage werden auf Zigarettenpapier (12 × 24 *mm*) in einen Kolben gebracht und mit 2 *ccm* der äthylalkoholischen n-Kalilauge versetzt; man erhitzt so lange zum Sieden, bis alles gelöst ist. Dann fügt man nach 4 Min. 18 *ccm* der Magnesiumsulfatlösung hinzu und destilliert im Wasserdampfstrom. Die ersten 50 *ccm* des Destillats werden mit 0,02 n-Kalilauge und Phenolrot als Indikator auf beständiges Rosa titriert. Der erhaltene Essigsäurewert beträgt genau 95,7% der Gesamtessigsäure.

Abänderung der Methode zur Bestimmung von N-Acetyl: Die Einwage wird in 2 *ccm* einer n-butylalkoholischen n-Kalilauge gelöst; dann wird in den Kolben, in dem sich die Einwage befindet, ein kleiner Kühler eingesetzt, die Lösung 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht und hierauf wie bei der O-Acetylbestimmung verfahren. Als Umrechnungswert nimmt man hier 96% an. Flüchtige Produkte, die die Titration beeinträchtigen, müssen durch Blindbestimmung ermittelt werden.

Über die Formaldehydmethode zur Bestimmung von Vinylgruppen haben G. R. Clemo und J. McL. Macdonald[4]) gearbeitet.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 278 (1936). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 3354 (1901); vgl. diese Ztschrft. **41**, 441 (1902). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 487 (1936). — [4]) Journ. Chem. Soc. London, S. 1294 (1935).

Die Verfasser zeigen, daß die Bildung von Formaldehyd bei Ozonisationen nicht unbedingt den Schluß auf das Vorhandensein einer Vinylgruppe zuläßt, da auch andere Körper (Methan, n-Hexan, Amine, Aldehyde, Ketone usw.) Formaldehyd liefern können. Die Mengen Formaldehyd, die bei solchen Nebenreaktionen entstehen, sind nur gering, so daß nur die quantitative Bestimmung des gebildeten Formaldehyds Aufschluß über die Konstitution einer Verbindung geben kann. *Ausführung der Bestimmung:* 0,2—0,5 *g* Einwage werden in 10 *g* Chloroform gelöst; darauf behandelt man 4 Stdn. lang mit 8%igem Ozon; dann wird der gebildete Formaldehyd mittels der Dimedon-Verbindung bestimmt.

Einige neue optisch aktive Reagenzien für Aldehyde und Ketone werden von A. S. Galloway und J. Read[1]) beschrieben. Sie verdanken ihre optische Aktivität hauptsächlich den d-Campher-10-sulfonyl-, l-Menthyl- und d-Neomenthyl-Radikalen. Zur Verwendung kommen Hydrazine und Hydrazide, und zwar: 1. p-d-Campher-10-sulfonoxyphenyl-α-methylhydrazin, dargestellt aus 10 *g* p-Oxynitrosomethylanilin und 20 *g* d-Campher-10-sulfonylchlorid in 50 *ccm* Pyridin durch Stehenlassen über Nacht; darauf folgt Reduktion des gebildeten Produktes (je 10 *g*) mit 30 *ccm* Alkohol + 5 *ccm* Wasser + 20 *ccm* Eisessig + 5 *ccm* Chloroform + 15 *g* Zink. Versuche zur Darstellung α-substituierter Menthylhydrazine mißlangen. 2. l-Menthylglycinhydrazid; dargestellt aus 24 *g* Äthyl-l-menthylglycin[2]) und 15 *ccm* 50%igem Hydrazinhydrat in 50 *ccm* Alkohol durch 3stündiges Kochen unter Rückfluß; die Reinigung erfolgt durch Ausfällen aus saurer Lösung mittels Natronlauge. 3. d-Neomenthylglycinhydrazid: 105 *g* Äthyl-d-neomenthylglycin, dargestellt in Anlehnung an die Methode von Clark und Read[2]) zur Darstellung von Äthyl-l-menthylglycin, werden in 200 *ccm* Alkohol mit 50 *ccm* einer 50%igen Lösung von Hydrazinhydrat 3 Stdn. gekocht. Die Reinigung erfolgt wie bei l-Menthylglycinhydrazid. Besonders letztgenannter Körper gibt sehr leicht krystallisierte Hydrazone und ist ein besonders gutes Reagens zur Spaltung von Aldehyden und Ketonen. Diese Hydrazone werden durch Schütteln mit verdünnten Mineralsäuren in ätherischer Lösung wieder gespalten. Edith Nadler.

Untersuchung verschiedener organischer Verbindungen. Eine vervollkommnete Methode zur Bestimmung von Verunreinigungen im Acetylen ist von S. Arutjunjan und R. Mnatzakanjan[3]) ausgearbeitet worden. Es wird in der Art gearbeitet, daß schwefel- und phosphorhaltige Beimengungen durch Natriumhypochlorit oxydiert und hierauf bestimmt werden. Für die Durchführung der Methode dient ein eigener Apparat. Dieser besteht aus drei U-Röhren mit einem weiten (2—2,5 *cm* Durchmesser) und einem engen Schenkel (0,8 *cm* Durchmesser); die Höhe der U-Röhren beträgt 15—20 *cm*. An die U-Röhren ist am Schluß eine Waschflasche angeschlossen. Unten sind an die U-Rohre Glasrohre angeschmolzen, die durch Klemmen verschlossen werden

[1]) Journ. Chem. Soc. London, S. 1222 (1936). — [2]) J. Clark und J. Read, Journ. Chem. Soc. London, S. 1775 (1934). — [3]) Synth. Kautschuk (russ.) 5, Nr. 11/12, S. 13 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4272 (1937).

können. Die weiten Arme der U-Rohre werden mit Glaswolle gefüllt; der enge Arm des ersten U-Rohres ist oben erweitert und in die Erweiterung ist ein Tropftrichter eingesetzt, durch den man 60—70 *ccm* Hypochloritlösung je 10 Min. einlaufen läßt. Mittels Handpumpe werden durch die U-Röhren 6 *l* Gas je 10 Min. durchgesaugt. Man läßt ein bekanntes Gasvolumen durch die Apparatur streichen, wäscht durch den Tropftrichter mit Wasser aus und bestimmt Schwefel und Phosphor.

Eine Notiz über die Färbung der Phenole mit salpetriger Säure stammt von M. S. Malinowski[1]). Die Färbungen, die Phenole in schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure geben, werden in folgender Art untersucht: Je 2 *ccm* verschieden konzentrierte Nitritlösungen werden mit 2—3 *ccm* konz. Schwefelsäure und dann mit 2—3 Tropfen der zu untersuchenden 1%igen wäßrigen Phenollösung versetzt. Phenol, Kresol und Thymol geben keine Färbung; die höherwertigen Phenole geben braune bis gelbe Farbreaktionen. Die Empfindlichkeit der Farbreaktion nimmt zu mit der Anzahl und mit dem zunehmenden Abstand der Hydroxylgruppen. Die Reaktion kann zum Nachweis von salpetriger Säure neben anderen Säuren verwendet werden.

Die Präzisierung der Phenolbestimmung nach J. Messinger und G. Vortmann[2]) hat G. Hamann[3]) beschäftigt. Die Bestimmung führt er folgendermaßen aus: Ungefähr 0,03 *g* Phenol werden mit 3 *g* Borax und 25 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt, mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt und nach 5—10 Min. Stehen mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Es wird sofort mit 0,1 n-Thiosulfatlösung titriert. Sobald die Lösung entfärbt ist, werden 10 *ccm* Benzol hinzugefügt; darauf wird nochmals mit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titriert. (Die Methode lieferte bei Kalium sulfoguajacolicum keine brauchbaren Werte.)

Die Möglichkeit der Identifikation der Phenoläther als Pikrate wird von O. L. Baril und G. A. Megrdichian[4]) besprochen. 1 Millimol Pikrinsäure + 5% Überschuß (0,241 *g*) löst man in 10 *ccm* warmem Chloroform; zu dieser Lösung fügt man die Lösung von 1 Millimol des zu untersuchenden Äthers in 10 *ccm* warmem Chloroform unter Umrühren hinzu. Man läßt krystallisieren und löst aus möglichst wenig warmem Chloroform um. Dann bestimmt man die Krystallform mit 7facher Vergrößerung. Das Verhältnis von Äther: Pikrinsäure in den Verbindungen ist 1:1. Die stabilen Pikrate können aus Äthylalkohol, die instabilen Pikrate aus Chloroform gut umgelöst werden.

Über die Bestimmung von o-Kresol in Kresolgemischen nach der Methode von F. M. Potter und H. B. Williams[5]) berichtet H. Düll[6]). Die Methode beruht auf der Bildung von Additionsverbindungen aus molekularen Mengen von o-Kresol und Cineol, die bei

---

[1]) Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 1297 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2594 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **31**, 220 (1892). — [3]) Arch. der Pharm. **274**, 315 (1936). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **58**, 1415 (1936) — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 59 T (1932); vgl. diese Ztschrft. **93**, 237 (1933). — [6]) Arch. der Pharm. **274**, 283 (1936).

einer für den Gehalt an o-Kresol charakteristischen Temperatur erstarren (siehe Abb. 51 und 52).

Bei einem Gehalt an o-Kresol von ungefähr 40% erhält man sehr gute Resultate, doch sind auch geringere Mengen bestimmbar.

Ausführung: In einem hohen Becherglas hängt ein Reagensglas (19 *cm* lang, 2,6 *cm* lichte Weite); in dieses wird ein kleineres Reagensglas (15,5:1,5 *cm*) mittels Korkstopfens eingesetzt (Luftmantel). In das letztere führt ein Thermometer mit verlängerter Quecksilberskala (-20^0 bis $+104^0$), so daß sich die Temperaturskala außerhalb der Apparatur befindet, ferner ein Rührer. Die Einwage beträgt 2,8 *g* Kresolgemisch und 4 *g* Cineol; bei einem o-Kresolgehalt unter 40% muß man reines o-Kresol in gleichen Teilen zumischen. Eine genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes ist nötig; sie kann auf Grund der Beobachtung von drei verschiedenen Vorgängen erfolgen, und zwar: 1. Abfall, Haltepunkt, Abfall der Temperatur; 2. Bestimmung des Knickpunktes; 3. Unterkühlung und Bestimmung des Anstiegs.

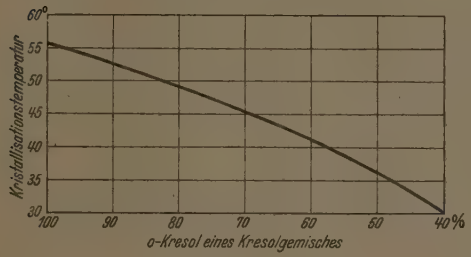


Abb. 51.

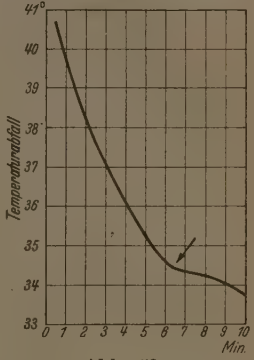


Abb. 52.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kresole wird von J. W. Alexejewski und K. G. Tarassowa[1]) beschrieben. Es wird eine Vorschrift angegeben, um die drei isomeren Kresole in den Abwässern der Kresol-Formaldehyd-Harz-Gewinnung zu bestimmen. Das verwendete Reagens nach Millon wird folgendermaßen hergestellt: 20 *g* Quecksilber werden in 29 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) gelöst; die Lösung wird mit zwei Raumteilen Wasser verdünnt. Der Vergleich der mit obigem Reagens und der zu untersuchenden Lösung erhaltenen Färbung mit einer ähnlich zusammengesetzten Standardlösung erfolgt nach dem colorimetrischen Kompensationsverfahren von A. Schachkeldjan[2]).

Ein empfindlicher qualitativer Nachweis von Resorcin in Phenol wird von W. I. Kusnetzow[3]) mitgeteilt. Als Reagens wird 1-Amino-4-oxybenzol-3,5-disulfosäure verwendet, die nach dem Diazo-

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 1313 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3338 (1936). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 60 (1934). — [3]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **5**, 218 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1925 (1936).

tieren nur mit Resorcin, nicht aber mit Phenol oder Kresolen kuppelt. *Ausführung:* 10 *ccm* der zu prüfenden Phenollösung (sie soll 0,1—1%ig sein) werden mit 1—2 Tropfen der 1—2%igen Diazoniumsalzlösung und 2—3 Tropfen konz. wäßrigem Ammoniak versetzt; Resorcin gibt dabei eine Orange-Gelbfärbung, die so empfindlich ist, daß noch 0,01 *mg* Resorcin im Liter erkannt werden kann.

Eine einfache Methode zur Bestimmung von m-Kresol wird von A. Wada und I. Kawai[1]) angegeben. Die Methode ist eine Verbesserung der Methode von F. Raschig[2]). Das Kresol wird in rauchender Schwefelsäure, die 20% Schwefeltrioxyd enthält, gelöst, mit Salpetersäure (D 1,40) versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Man erhält so Trinitrometakresol in dem Verhältnis, daß 1 *g* des Trinitrometakresols genau 0,56 *g* des Ausgangsproduktes entspricht.

Eine neue Methode zur Bestimmung von Resorcin durch Nitrosieren geben S. Ueno und T. Suzuki[3]) an. Die Bestimmung wird folgendermaßen ausgeführt: Ungefähr 0,02 Mol Resorcin löst man in 90 *ccm* konz. Salzsäure und 210 *ccm* Eiswasser. Man titriert dann mit 0,5 n-Natriumnitritlösung gegen Jodstärkepapier als Indikator in der Art, daß man etwa 95% der erforderlichen Nitritmenge in einem Zeitraum von 4—5 Min. zusetzt und den Rest nur langsam zugibt. Die Temperatur soll zwischen 0° und 5° liegen. Die Berechnung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + 2\,HNO_2 = C_6H_2(OH)_2(NO)_2 + 2\,H_2O.$$

Der Vorteil gegenüber der Brommethode liegt darin, daß auch in Gegenwart geringer Mengen von Phenol und Brenzcatechin richtige Werte für Resorcin erhalten werden, während die Brommethode alle drei Phenolkörper erfaßt.

Zur Bestimmung von Naphthalin in Tetrahydronaphthalin haben W. C. Hughes, H. N. Wilson und C. H. Bosanquet[4]) zwei Methoden bearbeitet. Die chemische Methode ist eine Abänderung der Methode von H. Brückner[5]) und beruht auf der Bildung von in gesättigter wäßriger Pikrinsäurelösung unlöslichem Naphthalinpikrat; die Pikrate der anderen möglicherweise vorhandenen Substanzen sind unter den Versuchsbedingungen löslich. Naphthalinpikrat selbst ist aber in anderen hydrierten Naphthalinen löslich; daher wird folgende Versuchsanordnung vorgeschlagen: die Probe wird im Luftstrom langsam verdampft; die Dämpfe werden bei einer Temperatur von 15—20° durch eine gesättigte Pikrinsäurelösung geleitet (siehe Abb. 53).

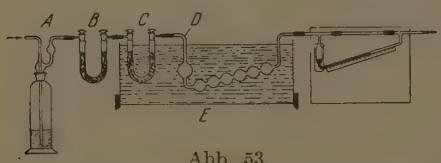


Abb. 53.

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **37**, 702 B (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 819 (1936). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **13**, 759 (1900). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl.) **38**, 139 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 2786 (1936). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 86 T (1936). — [5]) Gas- u. Wasserfach **75**, 573 (1932); vgl. diese Ztschrft. **95**, 104 (1933).

Der Luftstrom wird durch die Waschflasche A, die mit Wasser gefüllt ist und den Luftstrom mit Wasserdampf sättigt, eingesaugt, strömt hierauf durch das U-Rohr B (Glaswollefüllung) und erreicht nun das U-Rohr C, in dem sich ungefähr 0,5 *g* Substanz auf Glaswolle befinden. Die Verdampfung der Substanz erfolgt bei 20° und die Dämpfe gelangen nun in das Kugelrohr D, in dem sich 50 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Lösung von Pikrinsäure befinden. C und D sind in ein Wasserbad E von 20° eingebaut. Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30—40 *l* je Stunde ist die Verdampfung nach 24 Stdn. vollkommen (Mindestzeit 16 Stdn.) und es liegt alles Naphthalin als Pikrat vor, während das Tetrahydronaphthalin vollständig abgesaugt worden ist. Das Naphthalinpikrat wird in einen Goochtiegel filtriert und 4mal mit je 5 *ccm* gesättigter Pikrinsäurelösung gewaschen; dann wird der Niederschlag abgepreßt und während 5 Min. abgesaugt. Nun wird der Niederschlag mit heißem Wasser in einen Kolben gespült und 20 Min. zur Zersetzung gekocht; nach dem Abkühlen werden einige Tropfen Bromkresolrotlösung hinzugefügt, worauf die freie Pikrinsäure mit kohlensäurefreier 0,02 n-Natronlauge titriert wird. (Die Bestimmung des Blindwertes mit leerem Goochtiegel und gleichem Filter ist nötig!) 1 *ccm* 0,02 n-Natronlauge entspricht 0,00256 *g* Naphthalin.

Die physikalische Methode benötigt zur Bestimmung die Kenntnis des spezifischen Gewichtes und des Refraktionsindexes und gibt eine Genauigkeit von 0,5% bei einer Bestimmungsgenauigkeit von 0,0002. Reines Tetrahydronaphthalin wird durch wiederholtes Fraktionieren in einem etwa $1^1/_2$ *m* hohen Fraktionieraufsatz dargestellt (1,5 *cm* Innendurchmesser, mit kleinen Glasspiralen versehen!). Das Rückflußverhältnis war 5:1 bei den ersten und 10:1 bei den letzten Fraktionen; der Teil des Destillates mit einem Refraktionsindex von 1,5440—1,5443 wird als „rein" bezeichnet. Auf Grund der Pikrinsäuremethode wird der Reinheitsgrad zu 96,6% bestimmt. An 58 Modellmischungen von Naphthalin, Tetrahydronaphthalin und Dekahydronaphthalin in gewöhnlich vorkommendem prozentualen Verhältnis wurde die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Refraktionsindexes vorgenommen; mittels der erhaltenen Werte wurden Kurven gezeichnet.

Das zur Bestimmung kommende Tetrahydronaphthalin wird zunächst mittels eines Fraktionieraufsatzes nach S. F. Dufton[1]), der vorteilhaft 55 *cm* lang ist bei 1 *cm* Innendurchmesser und mit Glasspiralen von etwa 0,4 *cm* Weite versehen ist, fraktioniert. 50 *ccm* der Probe werden in einen 100 *ccm*-Kolben gemessen; der Fraktionieraufsatz läuft nun zuerst bei einem Rückflußverhältnis von 4:1 oder 5:1. Sobald 202° erreicht sind, wirkt die Kolonne kurze Zeit als Rückflußkühler, die Temperatur steigt dann wieder auf 202° an. In diesem Augenblick wird die Destillation unterbrochen und von dem Rückstand bei 15°/15° mittels des Pyknometers das spezifische Gewicht bestimmt. Die Bestimmung des Refraktionsindexes wird ebenfalls bei 15° durchgeführt. Beide Bestimmungen

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **38**, 45 T (1919); vgl. diese Ztschrft. **60**, 125 (1921).

müssen auf 0,0002 genau sein, wenn man genaue Werte für Naphthalin, die man aus den Kurven entnimmt, erhalten will (siehe Abb. 54).

Diese Bestimmungsmethode nimmt 1 Stde. in Anspruch, ist also rascher durchzuführen als das rein chemische Verfahren, ist jedoch unbrauchbar bei Gemischen, die außer Naphthalin, Tetrahydronaphthalin und Dekahydronaphthalin noch andere Körper enthalten.

Über den Mechanismus der Diacetylreaktion macht Hellmut Müller[1]) Bemerkungen im Hinblick auf die Arbeit von K. Lang[2]). Er bespricht die Verwendungsmöglichkeit der Diacetylreaktion zur Bestimmung der Guanidinabkömmlinge und findet, daß das Verhältnis 3 Mol. Kreatin:2 Mol. Acetylbenzoyl nicht zutrifft; Versuche mit anderen Guanidinderivaten unter weitgehend abgeänderten Versuchsbedingungen haben ebensowenig brauchbare Resultate ergeben.

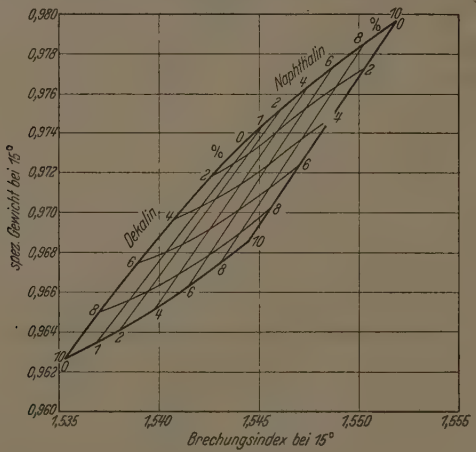


Abb. 54.

Über die Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol hat C. R. Barnicoat[3]) berichtet. Er beschreibt die Bestimmung dieser Körper in Butter und verfährt dabei so, daß er Acetylmethylcarbinol durch Oxydation mit EisenIII-chlorid in Diacetyl überführt und die Summe Diacetyl + Diacetyl aus Acetylmethylcarbinol als Dimethylglyoximnickel bestimmt; in einer zweiten Probe bestimmt er das Diacetyl nach Abtreiben im Kohlensäurestrom allein als Nickeldimethylglyoxim.

Reagenzien: 1. Hydroxylamin-Nickel-Reagens: 4 *ccm* einer 20%igen Hydroxylaminchloridlösung; 4 *ccm* 20%ige Natriumacetatlösung; 2 *ccm* 5%ige Nickelchloridlösung (die frei von Kobalt und Eisen sein muß).

2. 40%ige Lösung von EisenIII-chlorid.

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **233**, 276 (1935). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **93**, 75 (1933). — [3]) Analyst **60**, 653 (1935).

Zur vollständigen Ausfällung des Dimethylglyoxim-Niederschlages ist es notwendig, die Fällung einige Stunden bei 80—90° auf einer Heizplatte stehen zu lassen, dann über Nacht bei 70—80° aufzubewahren und nach dem Abkühlen einen Überschuß von Ammoniak hinzuzufügen. Der Dimethylglyoximnickel-Niederschlag wird nach dem Filtrieren mit Äther gewaschen, um etwa übergegangene Spuren fettiger Verunreinigungen zu entfernen.

Ausführung der Bestimmung: Die Butterprobe wird über einer in bezug auf Schwefelsäure 0,1 n-Lösung und soviel Natriumchlorid, daß die Lösung gesättigt ist, mit Wasserdampf destilliert. Das Ende des Kühlerablaufrohres taucht dabei direkt in die Hydroxylamin-Nickel-Reagenslösung ein. Der Kolben, in dem sich die Probe befindet, muß während der Destillation bei 110—115° C gehalten werden und es müssen in 40 Min. 75 *ccm* Destillat übergegangen sein. Zur Oxydation setzt man für je 500 *ccm* der vorgelegten Lösung 50 *ccm* einer 40%igen EisenIII-chloridlösung zu.

Ferner gibt der Verfasser eine colorimetrische Methode an, die die Erfassung sehr geringer Nickelmengen gestattet; die geringen Mengen des erhaltenen Niederschlags werden mittels eines Filterstäbchens abgesaugt und nach dem Waschen mit Äther in warmem Chloroform zur Lösung gebracht. Man colorimetriert gegen eine Standardlösung im graduierten Neßlerzylinder.

Über Analyse von Alkydharzen hat F. Kavanagh[1]) gearbeitet. *Analysenvorschrift:* Zuerst wird vom Pigment abzentrifugiert, dann wird die klare Lösung wie folgt weiter untersucht:

1. Asche: Diese soll ungefähr 3% vom festen Rückstand betragen.

2. Fester Rückstand, bestimmt durch Abdampfen und Trocknen bei 105°, bis Gewichtskonstanz eintritt. Dieser soll zwischen 40 und 80% betragen.

3. Säurezahl: In einen 250 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben werden 0,75—1,0 *g* Harz eingewogen, mit 25 *ccm* Benzol, 25 *ccm* Alkohol und ein paar Tropfen Phenolphthalein-Lösung versetzt; sodann wird mit 0,1 n-Natronlauge auf Rosafärbung titriert. Bei einer Säurezahl, die höher als 15 ist, wird der Endpunkt ungenau und es muß die Titration in einer Sondereinwage mit Aceton vorgenommen werden.

4. Öl: Nach der Bestimmung der Säurezahl gibt man in den Kolben 10 *ccm* einer 6%igen Kalilauge, um das Harz zu verseifen. Man vertreibt das Benzol bei aufgesetztem Luftkühler und kocht dann ohne Kühler bis zum Schäumen auf. Die Seife wird in 10 *ccm* Wasser gelöst, darauf werden einige Tropfen Methylrotlösung und 10%ige Salzsäure bis zum Ausflocken der Fettsäuren hinzugesetzt; dann fügt man 10—20 *ccm* Äther zu und noch etwas verdünnte Salzsäure, bis die wäßrige Lösung schwach rosa ist. Es wird mehrmals mit Äther ausgezogen und der Rückstand bei 55—60° vorsichtig bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Nun wird in

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 397 (1936).

neutralem Alkohol mit wäßriger 0,1 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein titriert. (Beimengungen wie Phenole, Benzoesäure stören!). Die Berechnung erfolgt als Triglycerid nach folgender Formel:

Gewicht der Fettsäuren + (0,00127) × (*ccm* der 0,1 n-Kalilauge).

Es wird empfohlen, den „Rosintest" mit den extrahierten Fettsäuren zu machen.

5. Phthalsäure-Anhydrid: Die wäßrige Lösung nach der Extraktion der Fettsäuren bei der Bestimmung 4) wird mit einigen Kubikzentimetern konz. Salzsäure versetzt und mit Äther extrahiert. Der bis zur Krystallisation von Kaliumchlorid eingedampfte Rückstand wird nochmals mit Äther erschöpft; die vereinigten Ätherauszüge werden verdampft; der Rückstand soll dabei auf nicht über 50° erwärmt werden. Er wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Phenolphthalein versetzt und mit eingestellter 0,1 n-Kalilauge in der Wärme gelöst. Dann wird mit 0,1 n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung titriert. Die zur Titration verwendeten Lösungen stellt man zweckmäßig mit Phthalsäure, Phthalsäureanhydrid oder saurem Phthalat ein. 1 *ccm* 0,1 n-Kalilauge entspricht 0,0074 *g* Phthalsäureanhydrid bei einer Säurezahl, die kleiner ist als 10; ist die theoretische Menge von Glycerol oder mehr bei der Herstellung des Harzes verwendet worden, kann das Phthalsäureanhydrid mit dem Faktor f = 1,293 in Glycerylphthalat umgerechnet werden.

Bei einer Säurezahl, die größer ist als 10, oder bei Anwendung eines Unterschusses von Glycerol (bei manchen Pflanzen) ist der Faktor

f = 1,293 — 0,0387 (Säurezahl)/% Phthalsäureanhydrid.

Die Summe von Öl + Glycerylphthalat soll 100 sein; Abweichungen sind auf fremde Beimengungen zurückzuführen.

Über die Bereitung und Haltbarkeit der Preglschen Jodlösung teilt Vl. Lang[1]) mit, daß eine Jodlösung, die nach H. Thoms[2]) hergestellt wird und einen Zusatz von Natriumbicarbonat enthält, haltbarer ist, als eine entsprechende Lösung ohne Natriumbicarbonatzusatz. Die Aufbewahrung in braunen Flaschen wird empfohlen.

Über hochpolymere Verbindungen (161. Mitteilung) und über die Bestimmung des Molekulargewichtes von Polysacchariden nach der Endgruppenmethode berichten H. Staudinger und E. Husemann[3]). Es wird die Anwendungsmöglichkeit der schon von W. N. Haworth[4]) u. a. an Oligosacchariden zur Bestimmung des Molekulargewichtes angewendete Methylierung mit darauffolgender Spaltung und Bestimmung der gebildeten Tetramethylglucose auf Cellulose besprochen. Setzt man Fadenmoleküle voraus, so erhält man für das Molekulargewicht Werte, die weitgehend mit den nach der kryoskopischen Methode erhaltenen übereinstimmen. Bei der Methylierung liefern nur Endglieder Tetramethylprodukte, während Glieder anderer

[1]) Časopis československ. Lékarnictva **13**, 47 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, 2143 (1933). — [2]) Handbuch der Pharmazie, VI, S. 1782 (1928). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **70**, 1451 (1937). — [4]) Journ. chem. Soc. London **1932**, S. 2270, 2372.

Bindungen Produkte mit niedrigerem Methylierungsgrad liefern. Die Anwendung der besprochenen Endgruppenmethode auf Hochpolymere wird erst möglich, wenn ihre Brauchbarkeit und Arbeitstechnik an Zuckern bekannter Konstitution erwiesen ist. Edith Nadler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Alkohol. Zur Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit der Maische löst W. Jerschow[1]) 1 *g* lösliche Stärke zu 300 *ccm* und bringt je 5 *ccm* der Stärkelösung in sechs Reagensgläser, die er mit 0,25 *ccm*, 0,5 *ccm* usw. bis 1,5 *ccm* der Maische beschickt. Dann kommen alle sechs Gläser in ein Wasserbad von 60°, in welchem sie 6 Min. verbleiben. Nach raschem Abkühlen bringt man in jedes Glas je 0,5 *ccm* einer wäßrigen Jodlösung, die durch Mischen von 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Jod in Jodkaliumlösung und 11 *ccm* Wasser bereitet worden ist. Nur diejenige Maische gilt als genügend verzuckert, bei der die Farbe der Jodlösung unverändert bleibt.

T. Ssinjawin und G. Wosslotzki[2]) bestimmen die Verzuckerungsfähigkeit von Grünmalz durch Versetzen von 10 *g* des verriebenen Produkts mit 100 *ccm* Wasser von 61° und Zugabe von 10 Tropfen Glycerin. Man mischt gut durch und hält die Mischung 10 Min. bei 60°. Dann kühlt man auf 20° ab, filtriert und verdünnt das Filtrat im Verhältnis von 1:10. Unterdessen erwärmt man im Apparat nach Reischauer je 5 *ccm* einer 0,2%igen Stärkelösung auf 60°, gibt in jedes Glas 3, 5, 7 usw. Kubikzentimeter des verdünnten Filtrats und verzuckert 5 Min. bei 60°. Nach dem Abkühlen bringt man in jedes Glas je 0,2 *ccm* einer 0,5%igen Lösung von Jod in Jodkaliumlösung hinzu und colorimetriert gegen Vergleichslösungen von bekanntem Jodgehalt.

S. Tarassjuk[3]) benutzt bei Malz kein Wasser zur Herstellung des Auszuges, sondern sterile Maische von 18° Balling. Man zerreibt 6 *g* Malz und gibt diese zu 200 *ccm* der auf 60° erwärmten sterilen Maische, mischt durch und läßt die Mischung 30 Min. bei dieser Temperatur stehen. Dann kühlt man auf 20° ab und filtriert durch ein Leintuch. In sechs Reagensgläser gibt man je 10 *ccm* einer 0,5%igen Stärkelösung, erwärmt auf 60° und bringt steigende Mengen des Auszuges von 0,25, 0,5 usw. bis 1,5 *ccm* in jedes Reagensglas. Die ganze Serie hält man 6 Min. bei 60°, kühlt dann ab und gibt je 0,3 *ccm* einer 0,5%igen Jod-Jodkaliumlösung in jedes Reagensglas. Die letzte ungefärbte Lösung ergibt die Verzuckerungsfähigkeit in Kubikzentimetern.

---

[1]) Gärungs-Ind. (russ.) **13**, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 219 (1937). — [2]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, 36 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3543 (1937). — [3]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, 36 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 3544 (1937).

Sehr ähnlich verfährt W. Andrejew[1]), er arbeitet aber mit anderen Zeiträumen und verdünnt den erhaltenen Extrakt im Verhältnis von 1:6. Entsprechend der stärkeren Extraktverdünnung versetzt er eine 2%ige Stärkelösung auch mit größeren Mengen des verdünnten Extraktes, indem er mit einem Zusatz von 2 *ccm* beginnt und diesen um je 1 *ccm* steigert. Die Prüfung mit Jodlösung führt er auf einer Porzellanplatte aus und berechnet das Verzuckerungsvermögen nach der Formel: $B = 124 \cdot {}^{K}/_{A}$, worin B die zum Vermaischen erforderliche Malzmenge, K die auf Korn umgerechnete Malzmenge und A die Anzahl Zentigramme Maltose bedeutet, die bei der Analyse ermittelt worden sind.

Eine Schnellbestimmung der Stärke läßt sich nach K. Ssotonin[2]) in der Weise ausführen, daß man 1 *g* der feingemahlenen Probe mit wenig Wasser auf dem Wasserbad erhitzt und dann das Gemisch in einen 500 *ccm*-Meßkolben gibt. In diesen gibt man für 1 *g* Stärke 50 *ccm* einer n-Jodlösung, schüttelt gut um und füllt zur Marke auf. Ist die Lösung grün oder blau gefärbt, so muß noch Jodlösung zugegeben werden. Von der Mischung pipettiert man 50—100 *ccm* ab und titriert diese mit 0,05 n- oder 0,02 n-Thiosulfatlösung. Nach dieser Schnellmethode wurde der Stärkegehalt von Roggen etwas niedriger und der von Hafer etwas höher als nach der polarimetrischen Methode gefunden.

Eine Methode zur Schnellbestimmung der Stärke in Grünmalz bringt P. Gubanow[3]). Man versetzt 3—5 *g* zerriebenes Grünmalz in einem Meßkolben von 250 *ccm* mit 100 *ccm* Wasser und verzuckert 30 Min. bei 65°. Dann füllt man zur Marke auf, kühlt ab, filtriert und bestimmt im Filtrat den Zucker.

Die Bestimmung der Acidität von Grünmalz führt man nach R. Lodjanowa[4]) derart aus, daß man 5 *g* zerriebenes Grünmalz mit 100 *ccm* Wasser in einen Kolben spült, 1 Stde. stehen läßt und dann mit 0,1 n-Lauge gegen Lackmuspapier titriert.

Die neueren Methoden zur Malzanalyse haben G. Fertman und I. Kaler[5]) einer Nachprüfung unterzogen, doch können sie die Methode von R. Lodjanowa nicht empfehlen. Unter den geprüften Methoden befindet sich auch die Methode von W. Andrejew (s. oben).

Eine Methode zur Bestimmung des Maltose- und Dextringehaltes der süßen Getreide-Kartoffelmaische bringt A. Kosstomarow[6]). Die Methode beruht auf der Hydrolysierung der Stärke zu Glucose in der Kartoffel-Getreidemaische und auf der Alkoholfällung des Dextrins. Der Dextringehalt wird aus der Differenz der spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ der Maische vor und nach der Behandlung

[1]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 12, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 5067 (1937). — [2]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 11, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4440 (1937). — [3]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 10, 30 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3886 (1937). — [4]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 12, 29 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4875 (1937). — [5]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 12, 30 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4875 (1937). — [6]) Gärungs-Ind. (russ.) **13**, Nr. 6, 50 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1044 (1937).

mit Alkohol bestimmt und die Maltose aus der Differenz zwischen dem Gehalt an Gesamtglucose nach der Hydrolyse und dem auf Glucose umgerechneten Gehalt an Dextrin. Die Methode soll jedoch nach einer Anmerkung der Redaktion der Zeitschrift, in der die Methode veröffentlicht wird, nicht genau genug sein.

Eine vereinfachte Methode zur Bestimmung der diastatischen Kraft ist von J. A. Anderson und H. R. Sallans[1]) ausgearbeitet worden. Sie soll die offizielle amerikanische Methode ersetzen und ebenso auch die Methode nach C. J. Lintner.

Zur polarimetrischen Bestimmung des Kohlenhydratgehalts in den Zwischenprodukten der Spiritusgewinnung aus Kartoffeln bestimmt P. Bobkow[2]) zuerst den Stärkegehalt der Kartoffeln selbst. Dazu werden 100 *g* Kartoffelbrei mit einem Malz-Glycerinauszug versetzt, dann mit Wasser zu 500 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Vom Filtrat kocht man 20 *ccm* mit 40 *ccm* 10%iger Salzsäure und 20 *ccm* Wasser $1^3/_4$ Stdn., kühlt ab, klärt die Flüssigkeit durch Filtration und polarisiert. In derselben Weise bestimmt man auch die Stärke im Malz und die Kohlenhydrate in den Zwischenprodukten.

Zur Bestimmung des Verkochungsgrades der Maische ermittelt man nach W. Dorfman[3]) die Farbe der normalen Maische im Stammer-Colorimeter und setzt die in der 100 *mm*-Schicht bestimmte Farbe = 1. Durch Vergleich läßt sich auf diese Weise der Verkochungsgrad bequem colorimetrisch bestimmen.

Für die Ausführung der Barbetschen Prüfung[4]) schlagen B. Lampe und K. Buse[5]) die Einhaltung einer Temperatur von 18° vor, da sowohl die Temperatur als auch das Licht einen erheblichen Unterschied bei der Messung der Umschlagszeit der Alkohol-Permanganatlösung bewirken. Besonders bei steigender Temperatur nimmt letztere schnell ab.

Zur Wasserbestimmung in Spiritus und seinen Gemischen mit Benzol, Benzin und Trichloräthylen bringt B. Archangelski[6]) eine Abänderung der Methode von F. Adickes[7]). Zur Herstellung des Reagenses gießt man durch einen Rückflußkühler 10 Teile konz. Schwefelsäure zu einem Gemisch von 6 Teilen Alkohol und 7 Teilen Natriumformiat, welches man dabei mit Eis kühlt. Die Mischung läßt man über Nacht stehen, destilliert dann den Ameisensäure-äthylester ab, von dem man 97—97,5% an Ausbeute gewinnt. Dann setzt man zu 300 *ccm* absolutem Alkohol unter Kühlung 6 *g* gereinigtes Natrium hinzu und darauf 50 *ccm* Ameisensäure-äthylester. Unter guter Kühlung läßt man

[1]) Canad. Journ. Res. **15**, Sect. C., 70 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4303 (1937). — [2]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 12, 43 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4875 (1937). — [3]) Spiritus-Ind. (russ.) **13**, Nr. 10, 27 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3886 (1937). — [4]) Vgl. diese Ztschrft. **31**, 99 (1892). — [5]) Brennerei-Ztg. **54**, 193 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 2970 (1938). — [6]) Branntwein-Ind. (russ.) **14**, Nr. 4 (1937); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3681 (1937). — [7]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 2753 (1930).

den entstehenden Niederschlag sich absetzen und gießt die klare Flüssigkeit in einen trocknen Kolben. Dieses Reagens ist eine Woche haltbar. Zur Prüfung auf den Wassergehalt bringt man so viel der Probe, wie etwa 50—150 *mg* Wasser entspricht, in einen trockenen Kolben, fügt das 5fache der theoretisch erforderlichen Menge Reagens hinzu und läßt den entstehenden Niederschlag unter guter Schneekühlung sich absetzen, wozu 5—10 Min. erforderlich sind. Dann filtriert man durch ein trockenes Glasfilter und wäscht den Niederschlag mit 50 *ccm* über Natrium getrocknetem Benzol. Den gewaschenen Niederschlag löst man in Wasser, bringt die Lösung in einen 250 *ccm*- oder 500 *ccm*-Meßkolben und füllt zur Marke auf. Eine 8—10 *mg* Wasser entsprechende Menge der Lösung versetzt man in einem Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* mit 0,5—1,0 *g* Natriumbicarbonat und mit 25 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, erhitzt 5—10 Min. und setzt dann noch 25 *ccm* Schwefelsäure und einen Überschuß an 0,1 n-Oxalsäurelösung hinzu. Man titriert dann mit 0,1 n-Permanganatlösung zurück, von der 1 *ccm* 0,0009 *g* H_2O entspricht. Nach dieser Arbeitsweise wurden in reinem Alkohol etwas zu niedrige Werte gefunden, während die Werte in Mischungen von Alkohol mit Benzol und Trichloräthylen etwas zu hoch lagen. Jedoch betrug der Fehler weniger als 0,1%. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. F. Neumüller.

Schädlingsbekämpfungsmittel. Die modernen Entwicklungen in der Erforschung von Insektenvertilgungsmitteln bespricht F. Tattersfield[1]). Er gibt auch einen ausführlichen Überblick über die Entwicklung der Untersuchungsverfahren der Vertilgungsmittel und die dazu benötigten Apparate.

Über die Zurichtung von Derriswurzel für den Export und eine Methode zu ihrer Wertbestimmung bringen C. D. V. Georgi und G. L. Teik[2]) eine Mitteilung. Zur Wertbestimmung ermittelt man den Wassergehalt und die Ausbeuten an Ätherextrakt und Rotenon. Zur Rotenonbestimmung empfehlen die Verfasser die Methode von R. S. Cahn und J. J. Boam[3]), bemerken aber, daß nur die Methode brauchbare Werte bei hohem Rotenongehalt des konzentrierten Extrakts gibt. Beträgt dieser weniger als 15%, so erhöht man ihn durch Rotenonzusatz auf etwa 30%. Näheres über den genauen Gang der Untersuchung ist im Original einzusehen.

Zur Rotenonbestimmung in Derris- und Cubéwurzeln weist F. L. Begtrup[4]) auf die Fehlerquellen bekannter Methoden hin. Er empfiehlt Extraktion der fein gepulverten Wurzeln mit Toluol bei 20° C,

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 79 T (1937). — [2]) Malayan Agric. Journ. **24**, 489 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3395 (1937). — [3]) Vgl. diese Ztschrft. **106**, 451 (1936). — [4]) Dansk Tidsskrift Farm. **11**, 6 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3191 (1937).

vorsichtiges Eindunsten des Extrakts, Lösen des Rückstandes unter schwachem Erwärmen in Tetrachlorkohlenstoff und gewichtsanalytische Bestimmung der nach 24 Stdn. auskrystallisierenden Komplexverbindung $C_{23}H_{22}O_6 \cdot CCl_4$.

Zur colorimetrischen Wertbestimmung von Derriswurzeln machen A. Goudswaard und J. Ch. Timmers[1]) folgende Anmerkungen: Die von P. W. Danckwortt, H. Budde und G. Baumgarten[2]) angegebene Reaktion ist bereits 1899 von H. E. Th. van Sillevoldt[3]) gefunden worden. Rotenon gibt mit Schwefelsäure eine haltbare Farbreaktion, die in Konzentrationen, die zur Colorimetrie brauchbar sind, dem Beerschen Gesetz folgt. Die Farbreaktion, die Rotenon mit NO-freier Schwefelsäure auf Nitrat und Nitrit gibt, ist empfindlicher und spezifischer als die Diphenylaminreaktion.

Zu der Frage über die Bestimmung von Rotenon in Derris und Cubé veröffentlicht H. A. Jones[4]) eine ausführliche Untersuchung über die Krystallisation aus den Extrakten. Er hat seine ursprüngliche Methode[5]) in bezug auf Genauigkeit und Schnelligkeit verbessert, schildert mit ausführlichen Literaturnachweisen inzwischen bekannt gewordene Arbeiten und schlägt folgendes Krystallisationsverfahren vor: Man dampft auf dem Dampfbad in einem 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben den Extrakt aus einem 25 *g*-Muster der Wurzel in einem Luftstrom frei von Lösungsmittel, behandelt den Rückstand mit genau 25 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, verstopft den Kolben lose und bewirkt durch gelindes Erwärmen vollkommene Lösung. Dann kühlt man einige Minuten in einem Eisbad, impft mit einigen wenigen Krystallen von Rotenon-Tetrachlorkohlenstoffkomplex, schließt den Kolben dicht und schwenkt um, bis Krystallisation eintritt. Scheidet sich nur ganz wenig ab, so gibt man eine genau abgewogene Menge Reinrotenon hinzu, erwärmt die Mischung wieder bis zur vollkommenen Lösung und leitet durch Eiskühlung die Krystallisation abermals ein. Es muß so viel Rotenon anwesend sein, daß das Ergebnis — als „Reinrotenon" ausgedrückt — wenigstens 1 *g* ist. Zu gleicher Zeit bereitet man sich eine Lösung von 0,27 *g* Rotenon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, entsprechend der Löslichkeit bei 0° C, zum Gebrauch als Waschflüssigkeit vor, stellt dann Extrakt und Waschflüssigkeit in ein Eisbad, das 0° C auch über Nacht einhalten kann (die Methode beruht auf einer Krystallisationszeit von 17—18 Stdn.) und filtriert am andern Morgen die Extraktlösung rasch durch einen gewogenen Goochtiegel, dessen Boden mit einer Filtrierpapierscheibe bedeckt ist, indem man den Kolben nur kurze Zeit aus dem Eisbad nimmt, um eine kleine Extraktmenge in den Tiegel zu gießen. Dann spült man das abgeschiedene krystalline Material aus dem Kolben vollständig heraus und wäscht mit der eiskalten gesättigten Waschlösung unter Absaugen mutterlaugenfrei, wozu etwa 6—10 *ccm* Waschlösung gebraucht werden.

[1]) Pharm. Tijdschr. Nederl. Indie **14**, 65 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4670 (1937). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **102**, 137 (1935). — [3]) Nederl. Tijdschrift Pharm. **11**, 246 (1899). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 206 (1937). — [5]) Vgl. diese Ztschrft. **96**, 300 (1934).

Nun saugt man noch etwa 5 Min. und trocknet dann bei 40° C bis zum konstanten Gewicht, wozu man etwa 1 Stde. benötigt. So erhält man das Gewicht des Rohrotenontetrachlorkohlenstoff-Komplexes. Man nimmt dann den Inhalt des Tiegels mittels eines Spatels heraus, mischt sorgfältig, bringt 1 *g* des Musters in einen 50 *ccm*-Erlenmeyerkolben und behandelt mit 10 *ccm* Alkohol, der bei Zimmertemperatur mit Rotenon gesättigt worden ist. Man schwenkt einige Minuten um, verstopft sorgfältig und stellt bei Zimmertemperatur 4 Stdn. zur Seite, filtriert dann die Mischung durch einen mit Filtrierpapierscheibe versehenen gewogenen Goochtiegel bei gleicher Temperatur, spült die Krystalle aus dem Kolben und wäscht unter Absaugen mit dem rotenongesättigten Alkohol bei der Umkrystallisationstemperatur aus, wozu meist 5 *ccm* gebraucht werden. Man saugt noch etwa 3 Min. lang und trocknet bei 105° C ungefähr 1 Stde. lang zum konstanten Gewicht. Man multipliziert das gefundene Gewicht in Gramm mit dem Gewicht des Rohkomplexes und zählt zu dem Produkt 0,07 *g* zu als Ausgleich für das von den 25 *ccm* des zur Krystallisation benötigten Tetrachlorkohlenstoffs in Lösung gehaltene Rotenon. Der Verfasser schlägt weiter vor, größere Hauptmuster zu extrahieren, bis zu 250 *g* Wurzel mit 1 *l* Tetrachlorkohlenstoff auf dem Dampfbad am Rückflußkühler mehrere Stunden zu kochen, die Mischung unter Absaugen zu filtrieren, den Rückstand mit etwas heißem Tetrachlorkohlenstoff auszuwaschen, das klare Filtrat und die Waschflüssigkeiten (wenn nötig nach abermaliger Filtration) genau zum Liter aufzufüllen und nun aliquote Teile zur Bestimmung zu verwenden. 100 *ccm* entsprechen dann einem 25 *g*-Muster der Wurzel. Einen solchen Anteil dampft man dann zur Trockne ein und behandelt weiter wie oben angegeben worden ist.

Die Genauigkeit der Methode wurde an 9 Anteilen des gleichen Hauptmusters geprüft und eine Abweichung vom Mittel von $\pm$ 0,05% im Endergebnis festgestellt. Ferner wird hervorgehoben, daß genaue Ergebnisse durch diese Krystallisationsmethode nur dann erzielt werden, wenn das vorhandene Rotenon mindestens 4% des Wurzelgewichts ausmacht; dann können die Ergebnisse bis auf $\pm$ 0,1% berechnet werden.

Über das optische Drehungsvermögen von Derris- und Cubéwurzelextrakten bringt H. A. Jones[1]) eine ausführliche Besprechung.

Er zieht aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß die Anwendung des optischen Drehungsvermögens nicht als ein Bewertungsmittel empfohlen werden kann. Vom chemischen Standpunkt aus zeigen die Ergebnisse an, daß wahrscheinlich optisch aktive Bestandteile außer Rotenon und Deguelin in den Wurzelproben vorhanden waren; rechtsdrehendes Material war unzweifelhaft in den rotenonfreien Derriswurzeln und möglicherweise auch in anderen Proben.

Die neuere Entwicklung der Erforschung von Insektenvertilgungsmitteln bespricht J. T. Martin[2]). In der Abhandlung

[1]) Journ. agric. Res. **53**, 831 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 85 T (1937).

wird auch die neuere Entwicklung der Gehaltsbestimmung der insektentötenden Pflanzenprodukte besprochen. Aus diesem Grunde wird auf diese Arbeit verwiesen.

Über eine annähernde colorimetrische Bestimmung von Derrisextrakten berichtet T. M. Meijer[1]). Er vereinfacht die Methode von W. Fischer und G. Nitsche[2]) wie folgt: 1 *g* lufttrockenes Derriswurzelpulver extrahiert man mit 10 *ccm* Aceton unter Umschütteln während 5 Min. in einem sorgfältig verkorkten Reagensglas, filtriert die Aufschwemmung und verdünnt 1 *ccm* des Filtrats mit Wasser zu 25 *ccm*. Dann pipettiert man 0,2 *ccm* der gut geschüttelten milchigen Lösung in ein trocknes Reagensglas und setzt langsam 5 *ccm* einer Natriumnitritlösung in konz. Schwefelsäure hinzu, die 100 *mg* Natriumnitrit im Liter enthält. Der Zusatz der Schwefelsäure zu der wäßrigen Lösung bewirkt genügende Erwärmung, um das Maximum an Färbung hervorzurufen. Man mißt die violette Färbung mittels eines Pulfrichstufenphotometers mit dem Filter S 53. Im ganzen ist die Methode sehr brauchbar für die Fälle, in denen binnen kurzer Zeit der Gehalt des Ätherextrakts gefordert wird.

Für eine Schätzung des Ätherextrakts ohne Benutzung eines Photometers haben die Verfasser als Vergleichsfarben einige Kobaltchlorürlösungen in Alkohol und in Wasser hergestellt, die in den Farben ungefähr den aus den Extrakten der Muster mit 5, 10, 15, 20 und 25% Extrakt hergestellten Lösungen entsprechen. Diese Kobaltlösungen werden wie folgt hergestellt, wenn man die 10%ige Lösung von KobaltII-chlorid ($CoCl_2 + 6\,H_2O$) in 96%igem Alkohol mit B, eine gleiche 10%ige Lösung in Wasser mit R und den 96%igen Alkohol mit A bezeichnet: Man benötigt dann

für	5%	Extrakt	0,1	Teile	B + 0,3	Teile	R + 6	Teile A
„	10%	„	0,8	„	0,7	„	6,5	„
„	15%	„	1,5	„	0,75	„	4,0	„
„	20%	„	2,2	„	0,85	„	2,75	„
„	25%	„	3,1	„	0,9	„	0,75	„

Wenngleich in der Praxis die Farben zuweilen etwas von den Normalmustern abweichen, so ist der Mittelwert der Fehler bei 57 Bestimmungen doch nur zu $^1/_9$ der wirklichen Werte gefunden worden. Die Kobaltlösungen sind in gut versiegelten Röhren aufbewahrt ganz haltbar; ein leichter Niederschlag, der sich bilden kann, stört die Farbe nicht wesentlich. Die Methode kann wertvolle Dienste leisten, z. B. zu Auswahlzwecken verschiedener Rotenondrogen.

Über eine Farbreaktion für Rotenon haben H. D. Rogers und J. D. Calamari[3]) eine ausführliche Erörterung mit R. S. Cahn und J. J. Boam geführt, wobei es sich im wesentlichen um die Konzentration des anzuwendenden Salzsäure-Salpetersäure-Gemisches handelt. Rogers und Calamari geben folgende Richtlinien: a) Benutzung von Salzsäure von

[1]) Recueil Trav. Chim. Pays-Bas **55**, 954 (1936). — [2]) Mitt. Biol. Reichsanst. Land- u. Forstwirtsch. Berlin-Dahlem **50**, 57 (1935). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 788 (1936).

nicht unter 35 Gewichtsprozent [A.C.S.[1]) normal für Salzsäure], b) farblose oder gelbe 68—70%ige Salpetersäure (A.C.S.-Standards); die gelbe Säure wurde durch zweitägiges Aussetzen der A.C.S.-Salpetersäure an Sonnenlicht und Luft hergestellt, c) salpetrige Säure oder Stickstofftrioxyd bringen ähnliche Wirkung hervor, d) das Reagens muß wenigstens 3 Min. lang nach seiner Herstellung stehen gelassen werden, ehe es benutzt wird, e) die Deutlichkeit und die Geschwindigkeit der Farbreaktion hängen von der Konzentration der benutzten Säure ab. Die Methode selbst ist von Rogers und Calamari[2]) an anderer Stelle beschrieben.

Auf die obigen Bemerkungen von H. D. Rogers und J. D. Calamari erwidern R. S. Cahn und J. J. Boam[3]) folgendes: Die Verfasser geben zu, daß ihre Mißerfolge einer zu niedrigen Konzentration der Salzsäure zuzuschreiben waren und daß vielleicht nicht genügend lange stehen gelassen wurde; aus der Vorschrift von Rogers und Calamari sei allerdings der letztere Punkt nicht zu ersehen und bezüglich des ersten Punktes sei nur von „konzentrierter Salzsäure" die Rede und als solche könnte auch die benutzte Säure D 1,16 (etwa 32%) gerechnet werden. Mit letzterer Konzentration haben die Verfasser auch die Reaktion hervorrufen können, wenn man die Säuremischung bis zu 15—20 Min. stehen ließ; sie schließen mit dem Satz, daß bei genauem Einhalten der Vorschrift von Rogers und Calamari die Methode brauchbar ist.

Bemerkungen zur Rotenonbestimmung bringt W. M. Seaber[4]): Die Ergebnisse seiner Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln hat er in Tabelle I A (S. 441) zusammengestellt.

Das Tetrachlorkohlenstoffverfahren a wird wie folgt ausgeführt: Das Muster wird, wenn nötig, in einer besonderen Handmühle gemahlen; man mischt das Pulver gut und breitet es auf einem Blatt Papier in dünner Schicht aus, entnimmt mit einem flachen Spatel die nötige Menge und trägt dabei Sorge, gerechte Mengen Fasern und Pulver zu nehmen, wenn nicht vorzuziehen ist, zu sieben und gesondert Proben des Groben und Feinen zu nehmen, wobei jedoch Bedacht darauf zu nehmen ist, Verluste vom feinen Pulver zu vermeiden. Von reichen Wurzeln nimmt man 30 *g*, von ärmeren bis zu 50 *g*. Man extrahiert mindestens 16 Stdn. mit Tetrachlorkohlenstoff, destilliert das Tetrachlorid ab, bis es praktisch völlig verflüchtigt ist, und stellt schließlich den Kolben noch ½ Stde. auf ein Wasserbad. Man versetzt nun den Rückstand mit 20 bis 40 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff (entsprechend der Dickflüssigkeit oder dem auskrystallisierenden Rotenon), der vorher bei 0° C mit Rotenon gesättigt worden ist, gibt, wenn nötig, einen kleinen Krystall von Rotenon-Tetrachlorkohlenstoff-Komplex zum Einleiten der Krystallisation hinzu und läßt das Gemisch zuerst bei Zimmertemperatur 2 Tage lang und dann wenigstens 3 Stdn. auf Eis stehen. Dann sammelt man die Krystalle in einem mit einer Scheibe Filtrierpapier versehenen, gewogenen Gooch-

[1]) American Chemical Society. — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 135 (1936). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 21 (1937). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 168 T (1937).

tiegel und wäscht mit einer bei 0^0 C gesättigten Rotenonlösung so lange, bis die Waschflüssigkeit farblos ist, wozu gewöhnlich nicht mehr als 10—15 *ccm* gebraucht werden. Man läßt dann den Tiegel auf dem Saugkolben und saugt noch etwa 10 Min. weiter, rührt nach einiger Zeit mit einem Platinhaken den Komplex auf, läßt über Nacht offen stehen, so daß zwischen Filter und Tiegel ein Luftraum besteht, rührt am anderen Morgen nochmals um, läßt 1 Stde. stehen und wägt. Es ist zweckmäßig, das Wägen nach nochmals einstündigem Stehenlassen zu wiederholen.

Tabelle IA
Derriswurzeln.

Nr.	Tetrachlorkohlenstoff		Kaltes Chloroform		Heißes Chloroform	Trichloräthylen	Äthylacetat	
	a roh %	a¹ rein %	b roh %	b¹ rein %	c roh %	d roh %	e roh %	e¹ rein %
514	5,2	4,9	6,8	6,4	—	—	—	—
515	5,6	5,15	8,4	7,75	8,4	—	—	—
551*	6,1	5,6	9,6	8,9	8,7	7,4	10,1	8,8
569	7,8	7,1	9,6	8,9	—	—	9,6	8,4
603	3,8	3,6	4,3	4,1	—	3,9	—	—
630	3,8	—	4,8	—	—	—	—	—
654	4,9	—	5,2	—	—	—	—	—
679	9,05	8,3	9,2	8,4	—	—	—	—
688	3,3	—	4,5	—	—	—	—	—
689	4,5	4,3	4,7	4,2	—	—	—	—
705	3,9	3,7	4,4	4,15	—	—	—	—
706	4 2	3,75	4,9	4,25	—	—	—	—
715	4,1	3,7	5,2	4,6	—	—	—	—
742	3,4	—	3,5	—	—	—	—	—
762	3,0	2,8	4,3	3,9	—	—	—	—
770	6,2	5,85	8,2	7,7	—	6,8	—	—
797	5,4	5,1	6,7	6,05	—	—	—	—
799	4,4	4,0	5,5	4,8	—	—	—	—

* Der Ätherauszug und nachherige Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff ergab 8,5 % (roh).

Das „kalte Chloroformverfahren" b nach den von D. C. Beach[1]) empfohlenen Richtlinien: Man bringt 30 *g* gemahlene Wurzel in einen Kolben, mischt mit 300 *ccm* Chloroform, schüttelt 2 Stdn., läßt über Nacht stehen und schüttelt noch eine Stunde, gießt die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig auf einen Filtertrichter, der genügend Raum für 200 *ccm* Filtrat hat, ab und deckt den Trichter rasch mit einem großen Uhrglas zu. Der Stiel des Trichters, der am zweckmäßigsten mit einem Glashahn zum Sammeln des Filtrats versehen ist, paßt genau in einen

[1]) Soap **12**, 109 (1936); vgl. diese Ztschrft. **112**, 234 (1938).

200 *ccm*-Meßkolben, so daß das Verdampfen der Flüssigkeit auf ein Mindestmaß eingeschränkt werden kann. Die 200 *ccm* Filtrat füllt man in einen geeigneten gewogenen Kolben, aus dem man das Chloroform bis auf einen Rückstand von etwa 50 *ccm* abdestilliert und dann auf dem Wasserbad den Rest des Lösungsmittels verdampft. Man läßt den Kolben auf dem Wasserbad einige Zeit unter vermindertem Druck stehen und gibt dann 10 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff zu. Bisweilen ist es nötig, die Lösung von Verunreinigungen zu befreien. Man dampft weiterhin zuerst auf dem kochenden Wasserbad und dann bei niedriger Temperatur mittels einer Vakuumpumpe ab, wiederholt mit Zugabe von 3 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff die Behandlung und löst schließlich den Rückstand in 15—20 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, den man vorher bei 0° C mit Rotenon gesättigt hat. Dann kühlt man ab, impft, wenn nötig mit einem kleinen Krystall des Rotenonkomplexes, läßt 2 Tage an kühlem Ort und zuletzt ¾ Stdn. auf Eis stehen, filtriert und wägt wie oben. — Der Fehler, der durch die Änderung des Volumens der Lösung für die extrahierte Masse in den 300 *ccm* Chloroform entsteht, wird für einen Nachteil des Verfahrens gehalten; doch ist er sehr klein und kann gegebenenfalls in Rechnung gestellt werden; er betrug in einem typischen Fall 0,9% des Chloroformvolumens. Da dies aber auf eine Wurzel mit 5% Rotenon nur 0,045% Rotenon ausmacht, so kann dieser Fehler vernachlässigt werden, um so mehr, als ein anderer Fehler, der durch Verdampfungsverluste fast unvermeidlich ist, im entgegengesetzten Sinne das Ergebnis beeinflußt und, wie der Verfasser nachweist, ihn fast ganz genau ausgleicht.

Das heiße Chloroformverfahren c, d. h. Extraktion in einem Soxhletapparat mit Chloroform, wurde in wenigen Fällen versucht, aber die so gewonnenen Komplexe waren unrein und wurden gelegentlich dunkel, schwärzlich.

Auch das Trichloräthylenverfahren d nach R. S. Cahn und J. J. Boam[1]) wurde in einigen Fällen angewendet mit der Abänderung, daß das Trichloräthylen durch die erste Destillation der Hauptsache nach entfernt, dann bei 100° C nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff abgedampft und schließlich nach abermaliger Zugabe von etwas mehr Tetrachlorkohlenstoff bei 70° C unter vermindertem Druck gehalten wurde. In wenigen Fällen wurde auch mit e, Äthylacetat nach R. R. Le Geyt Worsley[2]), gearbeitet und in einem Fall eine Ätherextraktion mit nachfolgender Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff angewendet. Die Ergebnisse in Tabelle I (S. 441 bzw. 443) unter a, b, c, d und e sind für Rohrotenon durch einfache Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff erhalten worden, wobei der Komplex gewogen und das Rotenon mit dem Faktor 0,72 errechnet wurde. Wo es möglich war (Spalten a^1, b^1 usw.), ist in Tabelle I das „Rein"-Rotenon zum Vergleich mit dem rohen mitgeteilt. Dieses ist aus der Polarisation in Benzollösung errechnet. Die Genauigkeit dieser Reinheitszahlen ist natürlich zweifelhaft, da Verun-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 37 T (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 451 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **55**, 349 T (1936).

reinigungen erhöhend auf die Polarisation wirken, doch gibt das Verfahren immerhin vergleichbare Zahlen.

Tabelle IB

Timbo- und Barbaskowurzeln.

Nr.	Wurzel	Tetrachlorkohlenstoff		Kaltes Chloroform		Heißes Chloroform	Bemerkungen
		a roh %	a[1] rein %	b roh %	b[1] rein %	c roh %	
523	Barbasko	7,4	—	8,9	—	—	
547	Timbo	1,8	—	2,6	—	2,7	
426	„	5,6	—	5,6	—	—	
556	„	4,5	4,45	5,0	4,55	6,7	sehr unrein
558	„	4,3	—	4,6	—	—	
559	„	3,0	2,9	3,9	3,5	4,2	
574	„	3,5	3,35	4,0	3,5	—	
594	Barbasko	5,1	4,9	5,8	5,45	—	
601	„	2,9	2,8	3,7	3,25	—	[1] Äthylentrichlorid gab 3,3% roh
612	Timbo	2,1	2,0	2,8	—	—	[2] Äthylentrichlorid gab 2,8% roh
625	„	4,4	3,7	6,0	5,25	—	[3] Äthylentrichlorid gab 6,5% roh
631	„	6,8	—	7,4	—	—	
673	„	5,2	—	5,6	5,2	—	
680	Cubé	4,2	3,95	5,6	4,9	—	
724	„	5,2	4,9	6,3	6,05	—	
729	Timbo	2,46	—	3,0	2,55	—	
730	„	2,0	—	2,65	2,25	—	
738	„	3,3	—	3,85	3 4	—	
740	„	4,1	—	4,6	4,0	—	
741	Barbasko	3,8	—	4 85	4,4	—	
772	Cubé	4,7	—	5,4	5,05	—	
778	Barbasko	1,7	—	2,4	1,8	—	

Tabelle IC

Muster, die verstecktes Rotenon enthalten; berechnet auf reines Rotenon.

Nr.	Tetrachlorkohlenstoff	Chloroform
560	1,0	1,1
565	1,0	1,0
566	1,1	1,8
567	1,1	1,3
575	0,9	0,7
646	1,7	2,5

Fortsetzung S. 444

Zu Tabelle I C.

Nr.	Tetrachlor-kohlenstoff	Chloroform
654	1,1	1,3
686	0,8	0,8
694	1,2	1,8
739	1,0	0,9
763	0,8	0,8
771	1,45	1,4
773	1,0	1,2
777	0,4	0,4

Die zur Errechnung der Reinrotenone benutzten Polarisationszahlen wurden bei 20° C mit einem elektrischen Kalilicht und einer 20 *cm*-Röhre in einem Instrument von Schmidt und Haensch ermittelt. In allen Fällen wurden 0,5 *g* des Komplexes in Benzol gelöst; die Lösung wurde in einem genau vorgeschriebenen ausgemessenen kleinen Meßkolben zu 10 *ccm* aufgefüllt. F. Tattersfield und J. T. Martin[1]) zeigten, daß die spezifische Drehung des Rotenons in Benzol ein wenig mit der Konzentration wechselt, aber die Wirkung dieses Wechsels auf die Bestimmung des Reinheitsgrades ist nur unbedeutend, wie folgender Versuch zeigt:

In 100 *ccm* *g*	Polarisation	Durch Wägung % Gehalt	Durch Polarisation % Gehalt
5,09	—16,25°	100	100
4,75	—15,45°	95,0	95,1
4,0	—13,12°	80,0	80,7

In bezug auf die Muster, die „verstecktes" Rotenon enthalten (Tabelle I c), haben R. S. Cahn und J. J. Boam[2]) gezeigt, daß bei gewissen Derriswurzelsorten (sog. „Sumatra"-Typus) keine Krystallisation eintritt, wenn man nicht impft und auf 0° C hält, daß man in diesem Fall ein bekanntes Gewicht an Rotenonkomplex hinzufügen muß, das genügt, um den Rotenongehalt im ganzen Extrakt auf wenigstens 20% zu bringen. Der Verfasser hat gewohnheitsmäßig 2 *g* Reinrotenonkomplex (von 99 bis 100%) zu dem Extrakt aus 40 *g* Wurzel hinzugesetzt und erhielt unter diesen Bedingungen gewöhnlich etwa 24% Rotenon im wirklich festen Extrakt.

Die Reinheitsänderungen einer Reihe von Mustern und das Ausfallen von Extrarotenon zeigt die Tabelle S. 445; zu jedem Muster wurden 2 *g* Rotenon zugesetzt; der Komplex polarisierte — 16,25° für die 5%ige Lösung in einer 20 *cm*-Röhre und wurde als 100%ig angenommen.

[1]) Ann. Appl. Biol. **23**, 899 (1936). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 37 T (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 451 (1936).

Nr.	Ätherextrakt	Aus 40 *g* Wurzel Komplex *g*	Polarisation des Komplexes Grad	Reinheit %	Verstecktes Rotenon rein
739	18,4	3,107	— 13,5	83,0	1,0
745	17,0	2,946	— 13,05	80,3	0,65
763	14,2	2,510	— 15,7	97,0	0,8
771	15,9	3,350	— 13,65	84,0	1,45
773	17,5	2,942	— 14,05	87,0	1,0
777	16,2	2,323	— 16,0	98,0	0,5

Es folgten dann systematische Versuche, die Differenzen aufzuklären, die in den Ausbeuten bei Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform auftraten.

Auf Grund dieser Versuche kann zusammenfassend gesagt werden, a) daß die Extraktion durch Tetrachlorkohlenstoff allein nicht vollständig ist, b) daß Trichloräthylen und Äthylacetat besser extrahieren, aber unreine Komplexe bei der Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff liefern, und c) daß vorgeschlagen wird, mit kaltem Chloroform zu extrahieren, aus Tetrachlorkohlenstoff umzukrystallisieren, die Reinheit des Komplexes durch Polarisation zu bestimmen und den Prozentgehalt auf „Prozente Reinrotenon in der Wurzel" zurückzurechnen.

Über chemische Analysenmethoden für insektentötende und pilzzerstörende Mittel gibt D. de A. Sousa[1]) eine Übersicht. Es wird behandelt die Untersuchung von Schweinfurtergrün, und zwar wird bestimmt der Gehalt an Gesamtkupferoxyd, an gebundenem Arsenigsäureanhydrid, an freiem Arsenigsäureanhydrid, löslicher arseniger Säure, Natriumsulfat und Essigsäure. Ferner wird besprochen die Untersuchung von Calciumarsenat, Bleiarsenat, Kupfersulfat, Arsenigsäureanhydrid, Schwefelkohlenstoff, Cyankalium oder Cyannatrium. Weiter werden besprochen Kreolin und verwandte Produkte, Tabak, Tabakextrakt, Nicotinsulfat, Calomel-Mercurius dulcis und Bordeaux-(Bordelaiser)Brühe bzw. Kupferkalkbrühe.

Die Bewertung von Derris- und Munduleawurzeln behandelt R. R. Le G. Worsley[2]). In einer früheren Arbeit[3]) hatte er gezeigt, daß für diese Wurzeln eine Beziehung zwischen der Giftigkeit gegenüber Aphis tavaresi del Guer und dem als Prozentgehalt an „optischen" Dehydroverbindungen bezeichneten Faktor festzustellen war. Der Verfasser will diesen Ausdruck als irreführend durch den besseren Ausdruck „optische Konstituenten" ersetzen. Der Wert wird durch Bestimmung der optischen

[1]) Rev. brasil. Chim. (São Paulo) **3**, Nr. 3, S. 99 (1937). — [2]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 175 T (1937) — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 15 T (1937).

Drehung eines Benzolextrakts der Pflanze unter bestimmten Normalbedingungen[1]) und Ablesen des Gehalts dieser Substanz an einer Kurve von Reinrotenon, entsprechend der gefundenen optischen Drehung erhalten. Zur Untersuchung kamen sechs Muster von Derris elliptica, zwei Muster Derris malaccensis, ein Muster Derris polyantha und zwei Muster Mundulea suberosa. Trug man nun die so gewonnene Rotenon-Prozentzahl zusammen mit der Giftigkeitszahl graphisch auf, so deckten sich die Kurven von einer Derrissorte und die der beiden Munduleasorten nahezu, aber nicht die der übrigen 8 Derrisproben. Eine bessere Übereinstimmung wurde gefunden, als man die Giftigkeit gegen die „optischen Konstituenten" im Ätherextrakt anstatt in der Wurzel aufzeichnete; dann fielen alle elf Kurven leidlich zusammen. Der Verfasser zeigt nun, daß trotzdem diese Übereinstimmung eine zufällige ist und keineswegs für alle Fälle Geltung hat. Der Verfasser drückt nun die Giftigkeitswerte oder T_R-Werte durch $\frac{1}{C\,op}$ aus, wobei C op die Prozente der optischen Konstituenten im Muster der Wurzel oder Rinde darstellen. Die Gewichte verschiedener Derriswurzelsorten, die gleiche Giftwirkung haben, sind direkt proportional ihrem T_R-Wert oder für einen festgesetzten Tötungswert gebraucht man eine bestimmte Menge optischer Konstituenten, d. h. für ein Muster mit der halben Menge an optischen Konstituenten muß die doppelte Menge an Gewicht angewendet werden.

Die Gründe für die größere Giftigkeit der Munduleaproben sind noch nicht aufgeklärt; man kann sie erklären in den biologischen Versuchen durch eine feinere Verteilung der Giftsubstanzen im Sprühnebel, wodurch eine größere Giftwirkung erzielt wird. Die Bestimmung der optischen Drehung kann ferner dadurch beeinflußt werden, daß Mundulea Giftsubstanzen mit anderen optischen Eigenschaften hat gegenüber Derris. Sodann kann man annehmen, daß Mundulea gewisse färbende Substanzen enthält, die auch die optische Drehung senkend beeinflussen, und daß Mundulea eine giftigere Substanz enthält als Rotenon. K. Fresenius.

Seifen. Über die schnelle Bestimmung des Wassergehaltes in Seifen und anderen organischen Stoffen berichtet N. Spasskij[2]). Da die bisherigen Methoden der Wasserbestimmung in Seifen (Trocknen bis zur Gewichtskonstanz und Abdestillieren mit organischen Lösungsmitteln) teils lange dauern, teils andere Nachteile haben, so hat der Verfasser eine neue Methode ausgearbeitet, die es gestattet, mit einfachen Mitteln, zum mindesten technisch einwandfreie Resultate zu erhalten.

Die neue Methode besteht darin, daß man die zu untersuchende Seife in einem Tiegel mit Stearinsäure zusammenbringt, auf 135—145° C erwärmt und aus dem Gewichtsverlust das Wasser berechnet. Die Stearinsäure wurde gewählt, weil bei einer Siedetemperatur von 360—380° C die Verflüchtigung sehr gering ist und ferner das Aufschäumen der Seife verhindert wird.

---

[1]) Journ. Soc. chem. Ind. **56**, 15 T (1937). — [2]) Seifensieder-Ztg. **63**, 795 (1936).

Ausführung: Zwei Metalltiegel werden mit je etwa 15 *g* Stearinsäure beschickt und gewogen. In einen der Tiegel gibt man dann 5 *g* der zu untersuchenden Seife, während der andere als Kontrolle für die Flüchtigkeit der Stearinsäure dient. Beide Tiegel werden dann in einem Trockenschrank auf 140—145° C erhitzt. Nach 45 Min. werden die Tiegel aus dem Schrank herausgenommen, abgekühlt und gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz wird der Wassergehalt der Seife berechnet, mit Korrektur der verflüchtigten Stearinsäure.

Wenn man die Tiegel mit der Stearinsäure zuerst in dem Trockenschrank auf 110—120° C erwärmt und nachher die Seife hineingibt, so kann man die Zeit des Erwärmens auf 30 Min. verkürzen. Die beschriebene Methode ist nicht nur für Seifen verwendbar, sondern auch für Fettemulsionen und verschiedene andere organische Stoffe; allerdings muß die richtige Anwendung der Temperatur und Zeitdauer für jeden Stoff empirisch bestimmt werden. Die Genauigkeit der Bestimmung des Wassergehaltes nach der obigen Methode ist fast gleich derjenigen der Trocknungsmethode.

Über die Bestimmung des freien Alkalis in Toiletteseifen berichtet Cl. Bauschinger[1]). Der Verfasser weist in seinen Ausführungen darauf hin, daß die Bestimmung des freien Alkalis auf dem Wege über Gesamt- und gebundenes Alkali, d. h. also durch die indirekte Methode, fehlerhaft ist, sofern in der Seife wasserunlösliche Substanzen vorhanden sind, die sich mit Säure umsetzen können. So würde z. B. Zinkoxyd, das den meisten Toiletteseifen als Trübungsmittel zugesetzt wird, bei der Bestimmung des Gesamtalkalis in wäßriger Lösung sowohl bei der direkten Titration als auch bei der Titrationsform, bei der ein Überschuß an Mineralsäure vorgelegt wird, als Alkali erfaßt. Ebenso beeinträchtigen wasserunlösliche Pigmentfarben das Resultat, da sich diese mit Mineralsäure umsetzen. Weitere Zusatzstoffe, die falsche Auswertungsergebnisse verursachen, sind die neueren synthetischen Netz- und Durchdringungsmittel (z. B. Fettsäurekondensationsprodukte wie Igepone, Alkoholsulfonate) sowie Parfüme, sofern deren Gehalt mehrere Prozent beträgt. Der Verfasser gibt dann zur Vermeidung obiger Fehlerquellen folgende Anhaltspunkte:

1. Ist das Analysenergebnis des Gesamtalkalis und des gebundenen Alkalis sehr verschieden, so ist der Stoff, der die unerwartete Menge Säure umsetzt, jedesmal einzeln festzustellen. Bei Anwesenheit wasserunlöslicher Stoffe muß die wäßrige Lösung der abgewogenen Menge Seife vor der Titration quantitativ filtriert werden.

2. Zur Ergänzung bzw. Kontrolle der Bestimmung des freien Alkalis in Toiletteseifen ist die Titration in alkoholischer Lösung auf jeden Fall erforderlich.

3. Zur Bestimmung der synthetischen wasserlöslichen Fettsäure-Radikale muß das Sauerwasser abgezogen und zusammen mit den Wasch-

[1]) Seifensieder-Ztg. **63**, 919 (1936).

wässern der unlöslichen Fettsäuren neutralisiert, im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann mit reinem Alkohol in der Wärme extrahiert und für sich bestimmt werden.

4. Auch die Riechstoffe beeinflussen die Bestimmung des freien Alkalis, wenn dieses allein durch die indirekte Methode rechnerisch ermittelt wird.

In einer Arbeit über Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen hat L. Hartman[1]) über seine Erfahrungen mit den drei bekanntesten Fettsäurebestimmungsmethoden berichtet. Es handelt sich um die Ausätherungsmethode, die Wachskuchenmethode und um die volumetrische Methode.

Auf Grund der Vergleichsversuche und der zahlreichen Beleganalysen kam der Verfasser zu folgendem Ergebnis:

1. Die Ausätherungsmethode in der Ausführung der „Wizöff" eignet sich sowohl für cocoshaltige als auch für aus reinem Cocosöl hergestellte Seifen. Diese Feststellung steht im gewissen Gegensatz zu der Arbeit von G. Fendler und C. Frank[2]), die jedoch von etwas anderer Voraussetzung ausgegangen ist. Allerdings weist auch Hartman darauf hin, daß bei reinen Cocosseifen ein ständiges Zurückgehen des Gewichtes beim Trocknen der Fettsäuren feststellbar ist und eine Gewichtskonstanz auch im Sinne der „Wizöff" nicht eintritt. Immerhin verläuft der Gewichtsrückgang so konstant, daß bei einiger Erfahrung ohne weiteres der Zeitpunkt gefunden wird, bei dem die Trocknung beendet ist.

2. Die Wachskuchenmethode erwies sich ebenfalls als brauchbar, obwohl die erzielten Ergebnisse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind und die Ausführung dieser Methode nicht gerade als elegant bezeichnet werden kann.

3. Die volumetrische Methode ist vor allem wegen ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit zu empfehlen. Die Bestimmung kann sowohl mit der Bürette nach W. Lüring als auch in dem Apparat von Nowak ausgeführt werden. Die Resultate sollen einwandfrei sein. L. Hartman empfiehlt vor allem den Apparat nach Nowak, der aus einem 100 *ccm*-Kölbchen mit engem graduierten Hals besteht. Bei einer Einwage von 10 *g* kann der Fettsäuregehalt gleich in Prozenten abgelesen werden.

Ein ungenannter Verfasser hat nun ebenfalls zu diesem Thema Stellung genommen und einige Bemerkungen zur Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen und seifenhaltigen Waschmitteln veröffentlicht[3]). In dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß jede der obigen drei Methoden ihre Vor- und Nachteile hat und man sich aus diesem Grunde auf keine der drei Methoden festlegen, sondern von Fall zu Fall entscheiden soll, welche Untersuchungsart gerade angebracht ist. So wird man für Betriebsanalysen ohne weiteres die volumetrische Methode wählen.

[1]) Seifensieder-Ztg. **63**, 95 (1936). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 252, 541 (1909). — [3]) Seifensieder-Ztg. **63**, 458 (1936).

Im Gegensatz zu Hartman kommt der Verfasser zu der Feststellung, daß sich die Lüringsche Bürette besser zur volumetrischen Bestimmung eignet als der Apparat von Nowak. Er begründet dies damit, daß bei der Bestimmung nach Nowak insofern eine Fehlerquelle besteht, als hier für die Gradeinteilung am Halse des Apparates ein mittleres spezifisches Gewicht der Fettsäuren angenommen wird. So ergibt sich z. B. bei einer Seife mit rund 50% Fettsäuren eine Differenz von 1,28%, je nachdem, ob man als spezifisches Gewicht der Fettsäuren 0,840 oder 0,861 annimmt. Genauer ist die Methode, wenn man die abgeschiedenen Fettsäuren in Kubikzentimetern abliest und dann das wirkliche spezifische Gewicht der Fettsäuren zur Berechnung heranzieht.

Zum Schluß weist der Verfasser noch darauf hin, daß durch die in der Seife vorkommenden Füllstoffe (Mehl, Stärke, Casein, Tylose) eine direkte Fettsäurebestimmung fast unmöglich gemacht wird. In einem solchen Falle löst man die Seife in absolutem Alkohol, filtriert durch einen Heißwassertrichter und bestimmt nach dem Abdestillieren des Alkohols die Fettsäuren nach einer der volumetrischen Methoden.

Ein ungenannter Autor hat über Schaumbestimmungen eine Abhandlung veröffentlicht[1]), in der er darauf hinweist, daß bei der Beurteilung eines Waschmittels die Bestimmung seiner Schaumkraft, die man durch die sogenannte Schaumzahl ausdrückt, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Mit den bisher konstruierten Apparaten konnten jedoch keine exakten und übereinstimmenden Messungen ausgeführt werden. Erst durch den von E. L. Lederer[2]) konstruierten Apparat war es möglich, einwandfreie und gut stimmende Resultate zu erlangen. Der Verfasser hat nun mit dieser Apparatur einige Versuchsreihen durchgeführt und kommt dabei zu einem befriedigenden Ergebnis. Im Gegensatz zu den alten Apparaten wird bei dieser Neukonstruktion der Schaum nicht durch Schütteln, sondern durch Einblasen einer stets gleichen Menge Luft unter gleichem Druck erzeugt. Dadurch ist man in der Lage, die in Betracht kommenden Faktoren — Gasdruck, Gasmenge, Größe der Gas- und der Schaumblasen, Temperatur, Durchleitungsgeschwindigkeit usw. — in meßbarer Weise zu verändern und reproduzierbare Werte zu erhalten.

Beschreibung und Handhabung des Apparates (Hersteller: Schott u. Gen., Jena): Der Wasserbehälter R ist eine Glasglocke von den Abmessungen der Abbildung 55 (S. 450); durch einen gut sitzenden, durchbohrten Korkstopfen geht ein aus drei Teilen bestehendes Glasrohr senkrecht nach unten. Die Teile sind durch Schlauchverbindungen S_1 und S_2 miteinander verbunden; das mittlere Glasrohr besitzt einen Hahn H_1, die Verbindung S_1 kann durch einen Schraubenquetschhahn Q verengert werden. Das unterste Glasrohr mit abgeschrägtem Ende ragt bis an den Boden des Meßzylinders M, der eine Einteilung von 5 zu 5 *ccm* trägt und 300 *ccm* faßt (weitere Maße siehe Abb. 55). Der doppelt durchbohrte Ver-

[1]) Seifensieder-Ztg. **63**, 1019 (1936). — [2]) Seifensieder-Ztg. **63**, 331 (1936).

schlußstopfen muß vollständig luftdicht sein und ist daher zweckmäßig aus Gummi. Das oben eingesetzte kurze Glasrohr ist durch zwei Schlauchverbindungen S_3 und S_4 aus Druckschlauch über einen mittleren, mit einem Hahn H_2 versehenen Teil mit dem eigentlichen Schaummeßzylinder Z verbunden. Dieser besitzt unten bei G eine gesinterte Glasplatte (G 3), im engeren, 25 *ccm* fassenden Teil eine Einteilung in je 0,2 *ccm*, so daß 0,1 *ccm* noch gut geschätzt werden kann, im weiteren, 250 *ccm* fassenden Teil eine Einteilung in je 1 *ccm*. Umgeben ist der Schaummeßzylinder von einem Mantelgefäß W, durch das Wasser von der gewünschten Temperatur geleitet werden kann.

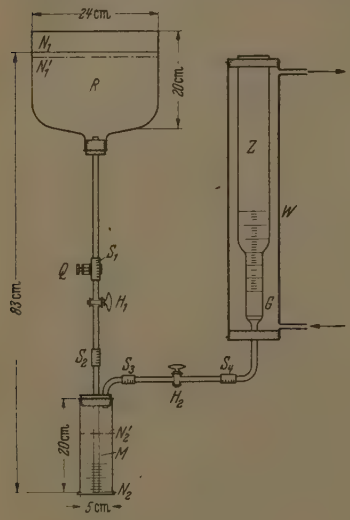


Abb. 55.

Zunächst wird bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 so viel Wasser in R gefüllt, daß die Höhe des Niveaus N_1 über dem Boden von M 85 *cm* beträgt. Dann werden in Z 25 *ccm* der zu untersuchenden Flüssigkeit, möglichst unter Vermeidung von Schaumbildung, gebracht und durch das Wasser in W einige Minuten temperiert. Durch Öffnen von H_1 läßt man nun Wasser von R nach M strömen und notiert das entstehende Niveau N_2, das bei etwa 20—25 *cm* liegen wird; nunmehr wird H_2 geöffnet und 1 Min. lang (Stoppuhr!) Luft durch die zu untersuchende Flüssigkeit geblasen. Durch den Quetschhahn Q wird die durchgehende Luftmenge so geregelt, daß sie möglichst genau 100 *ccm* beträgt. Dann werden H_1 und H_2 geschlossen und die Ablesung am Schaummeßzylinder beginnt. Die Ablesungen erfolgen nach genau $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$, 1, $1^1/_2$, 2 Min. usw. je $^1/_2$ Min. bis zu 5 Min., von da an jede Minute bis 10 Min.; nun wird die Messung im allgemeinen beendet sein, da dann die noch vorhandene Schaumzahl meist bereits so klein geworden ist (1 *ccm* und darunter), daß die Gesetzmäßigkeit ihres zeitlichen Verlaufes nicht mehr zutrifft.

Inzwischen hat man auch die Niveauhöhen N'_1 und N'_2 notiert, erstere liegt etwa 0,5 *cm* unter N_1, letztere (bei 120—125 *ccm*) etwa 6,5 über N_2. Der mittlere Druck (in Zentimeter Wasserhöhe gemessen), unter dem die Luft durchströmte, ist dann

$$\frac{(N_1 - N_2) + (N'_1 - N'_2)}{2},$$

vermindert um die Höhe der Flüssigkeit im Schaummeßzylinder Z, die etwa 13,5 *cm* beträgt. Unter den angegebenen Bedingungen ist die mittlere Druckhöhe rund 66 *cm* Wassersäule, entsprechend 50 *mm* Quecksilber-

säule. Diese Druckhöhe soll bei den wäßrigen Lösungen von der Viscosität der normalerweise zu untersuchenden Seifenlösungen oder Lösungen seifenähnlicher Substanzen angewendet werden. Bei sehr viscösen Lösungen müssen Druckhöhe und nötigenfalls Luftmenge geändert werden, um einen genügenden Blasendurchschritt zu erzielen. Diese Abänderungen müssen aber jeweils angegeben werden. Bei Flüssigkeiten von großer Schaumvolumenbeständigkeit muß man bei Kontrollversuchen Schaum und Flüssigkeit entfernen und den Apparat mit neuer Untersuchungsflüssigkeit füllen. Um hierbei zu verhindern, daß die Flüssigkeit durch die gesinterte Glasplatte filtriert, muß das offene untere Ende von Z stets mit dem Finger verschlossen werden und der Hahn H_2 geschlossen bleiben. Arbeitet man nur bei Zimmertemperatur, so ist die Anbringung von W nicht nötig. Zum Reinigen der gesinterten Glasplatte verwendet man Schwefelsäure-Salpetersäure — jedoch nicht Bichromat-Schwefelsäure[1]).

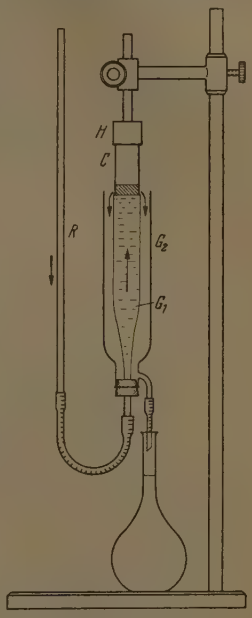


Abb. 56.

Über die Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von Seifen berichten E. Sauer und W. Burck[2]). Bei der Beurteilung von Seifen spielt auch die Lösungsgeschwindigkeit eine Rolle. Da die bisherigen Verfahren bzw. Apparate keine einwandfreien Resultate ergeben, so haben die Verfasser einen Apparat konstruiert, der auf dem Gesetz von A. A. Noyes und W. R. Whitney[3]) beruht, nach dem die Lösungsgeschwindigkeit in jedem Augenblick dem Konzentrationsgefälle bis zum Sättigungsgrad proportional ist, wie aus nachstehender Gleichung ersichtlich ist:

$$\frac{dx}{dt} = k.O.(a - x),$$

in der O die Größe der Oberfläche des zu lösenden Körpers, x die Konzentration zur Zeit t und a die Endkonzentration ist.

Die Anordnung des Apparates ist aus Abb. 56 ersichtlich. Die zu untersuchende Seife wird in einer Preßform zu einem Zylinder C geformt, dessen Endfläche (durch einen glatten Schnitt) möglichst eben gestaltet wird. Der Probekörper wird in den Halter H mit Paraffin eingegossen. Aus einem Vorratsgefäß mit Temperaturregler fließt Wasser durch die Zuleitung R von unten in Zylinder G_1 und bespült beim Überlaufen gerade noch die Unterfläche des Probekörpers (einstellen mit Hilfe der Stellschraube). Das abfließende Wasser wird in Zylinder G_2 aufgefangen

[1]) Schott u. Gen. Jena, Gebrauchsanweisung 527 × für Bakterienfilter „G 5 auf 3", Juli 1935. — [2]) Angew. Chem. 48, 171 (1935). — [3]) Ztschrft. f. physik. Chem. 23, 689 (1897).

und einem Meßkolben von 500 oder 1000 *ccm* zugeleitet; die Fließgeschwindigkeit wird in der Weise ermittelt, daß das in der Zeiteinheit ablaufende Wasser gemessen wird. — Die Auflösung des Seifenkörpers geht gleichmäßig vor sich. Die Seifenkonzentration wird im Meßgefäß durch Titration ermittelt. — Da bei fortschreitender Salzsäurezugabe sich infolge hydrolytischer Spaltung von Seifenlösungen Fettsäuren abscheiden, die ein Erkennen des Umschlagspunktes des Indikators erschweren, so wendet man hier zweckmäßig Leitfähigkeitsmessungen an. Im Neutralisationspunkt zeigt die Leitfähigkeit ein Minimum. Man kann auch die Messung konduktometrisch ausführen.

Die Verfasser haben an Versuchskörpern aus Natriumpalmitat, -stearat und -oleat den Einfluß von Temperatur und Fließgeschwindigkeit untersucht und bei den einzelnen Versuchsreihen äußerst konstante Werte erhalten. Ebenso wurde festgestellt, daß der Wassergehalt der Seife auf die Lösungsgeschwindigkeit von relativ geringem Einfluß ist. Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch zahlreiche Versuche erwiesen.

F. Neumüller.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

K. Hinsberg.

Über die Bestimmung einiger Kationen in biologischen Substraten. Eine Natriumbestimmung mit der Torsionswaage haben L. Jendrassik und L. Dziobek[1]) vorgeschlagen. Die Verfasser haben gefunden, daß die colorimetrischen und volumetrischen Methoden bei einer Fällung des Natriums als Triuranylzinknatriumacetat

$$(UO_2)_3ZnNa(CH_3COO)_9 \cdot 6\,H_2O$$

keine zuverlässigen Werte geben. Die Wägung mit der Torsionswaage ist sehr einfach und nicht viel umständlicher als eine colorimetrische oder titrimetrische Bestimmung. Ferner wurde gefunden, daß im Blutserum bei Verwendung von Trichloressigsäure zur Eiweißfällung richtige, bei Verwendung von Uranylacetat aber unrichtige Werte erhalten werden. Die Natriumwerte sind dabei zu niedrig, weil anscheinend ein Teil des Natriums durch den Niederschlag mitgerissen wird. Die Methode geht zurück auf das Verfahren von H. H. Barber und I. M. Kolthoff[2]).

Die Methode erfordert: 1. Trichloressigsäure (10%ige Lösung). 2. Uranylzinkacetat-Lösung: 20 *g* Uranylacetat + 60 g Zinkacetat, beide reinst, natriumfrei und gepulvert, werden in 20 *ccm* konz. Essigsäure und 320 *ccm* Wasser unter Erwärmen gelöst. 3. 95—96%iger Alkohol, der mit einer Fällung von Natriumzinkuranylacetat gesättigt wird. Vor dem Gebrauch soll der Alkohol filtriert werden. 4. Weißbandfilter Nr. 585, II, 5 *cm* ∅. Diese werden in reinem Alkohol gewaschen, 6fach zusammengelegt, bei 110° 15—30 Min. getrocknet und an der Torsionswaage gewogen.

Ausführung: 2 *ccm* Serum + 6 *ccm* Wasser + 2 *ccm* Trichloressigsäure werden vermischt und nach 5 Min. filtriert. Vom Filtrat werden

[1]) Biochem. Ztschrft. **287**, 262 (1936). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928); vgl. diese Ztschrft. **76**, 470 (1929).

2 *ccm* mit 5 *ccm* Uranylreagens und 6 *ccm* Alkohol in einem kleinen Becherglas gemischt und für $^1/_2$ Stde. in den Eisschrank gestellt. Danach wird der Niederschlag unter sehr gelindem Saugen auf eine trichterförmige Nutsche oder dergleichen abfiltriert und viermal mit etwa 3 *ccm* Alkohol, der mit dem Niederschlag gesättigt ist, ausgewaschen. Zwei Filter werden mit reinen Reagenzien ebenso behandelt; die sich dabei ergebende Gewichtsdifferenz wird in positivem oder negativem Sinne von der Niederschlagsmenge abgezogen. Das Niederschlagsgewicht, dividiert durch 66,87, ergibt das vorhandene Natrium ohne einen systematischen Fehler. Die Methode arbeitet mit einem durchschnittlichen Fehler von $\pm$ 1%. Der normale Kaliumgehalt des Serums stört nicht.

L. Jendrassik und M. Halász[1]) geben im Anschluß an die eben besprochene Methode eine weitere colorimetrische Methode an, bei der ein neues colorimetrisches Prinzip zur Anwendung kommt. Löst man nämlich den Niederschlag von Natriumuranylzinkacetat in Natriumcitratlösung, so entsteht eine bisher unbekannte, intensiv gelb gefärbte Komplexverbindung, deren Farbe im Pulfrich-Photometer mit Filter S 43 gemessen werden kann.

Außer den oben angeführten Reagenzien braucht man noch 20%ige Natriumcitratlösung.

Ausführung: Vom Serumfiltrat wird 1,00 *ccm* mit 2 *ccm* Uranylreagens und 5 *ccm* Alkohol im Zentrifugenglas gefällt. Gleichzeitig wird 1,00 *ccm* Natriumchlorid-Standardlösung und weiter 1,00 *ccm* Wasser mit 0,2 *ccm* Trichloressigsäure und 2 *ccm* Uranylreagens und 5 *ccm* Alkohol angesetzt. Nach $^1/_2$ Stde. werden alle Proben zentrifugiert, abgesaugt und einmal mit Alkohol, der mit dem Niederschlag gesättigt ist, unter Aufwirbeln gewaschen. Der Waschalkohol wird entfernt und sodann werden bei nicht zu starkem Lampenlicht je 10 *ccm* Natriumcitratlösung zugesetzt, dann wird der Niederschlag gelöst und die Extinktion nach 10—60 Min. bei einer Schichtdicke von 30 *mm* gemessen (Filter S 43).

Die Beziehungen zwischen Extinktion und Natriumgehalt ergibt die folgende Tabelle. Die Werte geben direkt das Natrium in *mg*-% im Serum an, in der Lösung ist $^1/_5$ davon.

Extinktion	0,795	1,19	1,54	1,82	2,14	2,38	2,61
Na *mg*-% im Serum .	143,75	215,6	287,5	350,0	431,3	500,0	575,0.

Aus dem Harn müssen die Phosphate wegen der hohen Konzentration entfernt werden. Hierzu verwendet man eine saure Uranyllösung, und zwar 3 *g* Uranylacetat und 3 *ccm* Eisessig, in 100 *ccm* Wasser gelöst. Zur Bestimmung nimmt man 1 Vol. Harn + 1 Vol. Uranylacetat und nach 15 Min. 3 Vol. Wasser, mischt und verwendet vom Filtrat 1 *ccm*.

Punktionsflüssigkeiten kann man nach der Methode des Serums, Liquor nach der des Serums oder Harns aufarbeiten. Das Verfahren gibt gute Additionswerte, die Parallelbestimmungen weichen voneinander um nicht mehr als 3% ab.

---

[1]) Biochem. Ztschrft. **298**, 74 (1938).

Als Lichtquelle ist auch die Hagephotlampe gut brauchbar. Bei dem praktisch monochromatischen Licht fallen die Abweichungen vom Beerschen Gesetz, wie sie aus obiger Tabelle hervorgehen, fort.

Für die Kaliumbestimmung hat Margret B. Strauss[1]) eine Veraschungsmethode angegeben. Man mischt in einem Quarztiegel 1 *ccm* Serum mit 1 *ccm* Thoriumnitratlösung (10%ig) und 2 Tropfen 4 n-Schwefelsäure. Harn und Nahrungsmittel werden je nach ihrem Kaliumgehalt entsprechend behandelt.

Zuerst wird auf dem Wasserbad fast bis zur Trockne verdampft und dann in einem Muffelofen bei 750° geglüht. Nach 10 Min. hat man eine rein weiße Asche, die in 1 *ccm* 0,1%iger Orthophosphorsäure gelöst wird. Man reibt gut mit einem Glasstab, gibt weitere 5 *ccm* Säure zu, zentrifugiert und entnimmt 5 *ccm* Zentrifugat zur Analyse. Nach W. E. Wilins und H. D. Jones[2]) kann man auch sehr gut und schnell veraschen, wenn man die Proben mit Silbernitrat und konz. Salpetersäure sowie etwas feinfaserigem Asbest mischt und auch etwas gesättigte Magnesiumnitratlösung zusetzt. Man erwärmt erst langsam in einem Quarztiegel, dann mit voller Flamme über einem Bunsenbrenner, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, was 2—3 Min. dauert, löst dann in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen und kann das Filtrat zur Analyse verwenden. Die Methode ist speziell zur Chlorbestimmung ausgearbeitet.

Bei der Bestimmung des Kaliums verwendet man neuerdings nicht mehr die Fällung als Kalium-Natrium-Cobaltinitrit, sondern die Abscheidung als Kalium-Silber-Cobaltinitrit, welches wesentlich unlöslicher ist. Eine solche Methode stammt z. B. von F. Breh und O. H. Gaebler[3]), die neuerdings von R. Truszkowski und R. L. Zwemer[4]) modifiziert worden ist. Dieses Verfahren wird wie folgt ausgeführt:

Lösungen: A. Kaliumsulfatlösung, enthaltend 2 mg-% Kalium. B. Fällungsreagens. 120 *g* kaliumfreies Natriumnitrit werden in 180 *ccm* Wasser gelöst und davon 250 *ccm* zu einer Lösung von 25 *g* Kobaltnitrat in 50 *ccm* Wasser und 12,5 *ccm* Eisessig gegeben. Durch einen Luftstrom wird alles Stickstoffdioxyd entfernt (1—2 Stdn.). Die Lösung soll bei 0° aufgehoben und wöchentlich wieder entgast werden. Nach einem Monat ist sie unbrauchbar. Zum Gebrauch dekantiert man den klaren Teil und versetzt ihn mit einer 40%igen Silbernitratlösung, und zwar mit $^1/_{10}$ seines Volumens, schüttelt und filtriert. C. 0,5% Sulfanilsäure in 30%iger Essigsäure. D. 0,5% α-Naphthylamin in 30%iger Essigsäure. E. Natriumwolframatlösung (10%ig) und 3%ige Schwefelsäure nach Folin.

Ausführung: In Doppelproben werden je 0,2 *ccm* Blut mit 5,9 *ccm* Wasser hämolysiert und mit 0,4 *ccm* Wolframatlösung und 0,4 *ccm* Schwefelsäure enteiweißt. Nach dem Mischen setzt man noch 0,1 *ccm* 5%ige Silbernitratlösung zu, schüttelt wieder und zentrifugiert. Zu 5 *ccm* Zentrifugat, die auf 60—70° erwärmt werden, gibt man 2 *ccm*

[1]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 331 (1937). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **117**, 481 (1937). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **87**, 81 (1930). — [4]) Biochemical Journ. **30**, 1345 (1936).

Reagens B und in alle Gläser 5 *ccm* Standardlösung A, außerdem in zwei Gläser nur 5 *ccm* Standardlösung. Nach 2 Stdn. wird zentrifugiert, die Flüssigkeit abgesaugt, 3mal mit 7 *ccm* Wasser gewaschen und der Niederschlag schließlich in 5 *ccm* 0,2 n-Natronlauge unter Erhitzen zersetzt und nach dem Abkühlen auf genau 6,00 *ccm* aufgefüllt. Es wird dann zentrifugiert, 1,00 *ccm* Flüssigkeit in einen 50 *ccm*-Meßkolben, der 15 *ccm* 10%ige Essigsäure enthält, pipettiert, weiter mit 2 *ccm* Sulfanilsäure und 1 *ccm* α-Naphthylamin versetzt; dann füllt man mit 10%iger Essigsäure zur Marke auf und colorimetriert nach 10 Min.

Eine Fehlerquelle ist die Möglichkeit, daß Silbernitrit ($AgNO_2$) aus der Lösung krystallisiert und als Nitrit mitbestimmt wird. Gewöhnlich werden die feinen Nadeln von Silbernitrit beim Auswaschen entfernt, doch ist es ratsam, nicht mehr als 0,1 *ccm* Silbernitrat dem Enteiweißungsgemisch zuzusetzen, was in der Regel genügt, um alle Chlor-Ionen zu entfernen. Eine zweite Fehlerquelle ist die Möglichkeit, daß Ammonium-Ionen mitgefällt werden. Daher ist es empfehlenswert, möglichst bald nach der Blutentnahme die Eiweißfällung durchzuführen. Wird das Blut durch Nadeleinstich gewonnen, so sind die ersten austretenden Tropfen zu verwerfen.

Die Methode von R. Truszkowski und R. L. Zwemer[1]) gab gute Werte bei 17—22°. Unterhalb 17° krystallisiert ein schwerlösliches Silbernitrit aus, und über 22° nimmt die Menge Niederschlag rasch ab. Unter sommerlichen Bedingungen, besonders in New York, war die Methode daher schlecht brauchbar und ergab einen Fehler von 10%. Die Verfasser[2]) haben daher im einzelnen erneut den Einfluß der Silber-Ionen, Temperatur, Versuchsdauer, Art des Auswaschens, Zersetzung des Niederschlages und die Colorimetrie geprüft und folgende endgültige Vorschrift gegeben, die eine Analyse in 8 Stdn. durchzuführen gestattet. Die Reagenzien sind dieselben, wie sie früher beschrieben worden sind, mit dem Unterschied, daß 1 Vol. 40%ige Silbernitratlösung zu 20 anstatt zu 10 Vol. Natriumcobaltinitritlösung zugesetzt wird. Auch soll man 3 *ccm* Grießreagens (2 *ccm* Sulfanilsäure + 1 *ccm* Naphthylamin) fertig gemischt zusetzen, anstatt die einzelnen Bestandteile jedesmal gesondert zuzugeben.

Ausführung: 2 *ccm* des frisch bereiteten Reagenses werden zu je 5 *ccm* der Analysenlösung gegeben, die Ansätze kommen dann in ein Wasserbad von 60—70° und nach 1 Stde. in Eis. Sie bleiben über Nacht im Kälteraum (2°). Am Morgen werden 0,5 *ccm* einer gesättigten wäßrigen Lösung von Octylalkohol zugesetzt, dann wird 15 Min. mit 2500 Touren zentrifugiert, die Flüssigkeit bis auf 0,2 *ccm* abgesaugt und 3mal mit je 7 *ccm* Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann in 4—5 *ccm* 0,2 n-Natronlauge gelöst, die Gläser werden geschüttelt, anschließend wird 10 Min. auf 100° erhitzt, abgekühlt, auf 6 *ccm* aufgefüllt und wieder zentrifugiert. Von der klaren Flüssigkeit wird ein Teil zur Colorimetrie verwendet, indem er in einen Meßkolben übergeführt wird und etwa

[1]) a. a. O. — [2]) Biochemical Journ. **31**, 229 (1937).

15 *ccm* Essigsäure (10%ig) und schließlich 3 *ccm* der gemischten Grieß-schen Lösung zugesetzt werden. Danach wird auf 50 *ccm* aufgefüllt. Der colorimetrische Vergleich wird gegen einen Standard mit 0,1 *mg* Kalium oder im Absolutcolorimeter ausgeführt. Bei einem Gehalt von 0,01—0,1 *mg* Kalium ergibt sich ein Fehler von $\pm$ 2%.

Von Serum oder Plasma nimmt man 0,2 *ccm*, vermischt mit 10,1 *ccm* Wasser, 0,3 *ccm* Natriumwolframatlösung (10%ig), 0,3 *ccm* Schwefelsäure (3%ig) und 0,1 *ccm* Silbernitratlösung (5%ig). Man schüttelt, zentrifugiert und nimmt 2mal 5,00 *ccm* zur Analyse.

Im Durchschnitt werden 19,9 mg-% K gefunden. In der Einzelprobe sind also 0,02 *mg* Kalium vorhanden.

Die Einführung des Silbers bedeutet sicher einen Fortschritt in der Mikroanalyse des Kaliums. Man kann natürlich, anstatt das Nitrit durch Farbstoffbildung zu bestimmen, ebensogut das Kobalt im Niederschlag bestimmen, wie dies von A. E. Sobel und B. Kramer[1]) mit Cystein und Wasserstoffsuperoxyd durchgeführt wird. Die Entstehung sonstiger Azofarbstoffe benutzen N. S. Rosanow und Walentina Alexandrowna Kasarinowa[2]), J. Tischer[3]) sowie L. Jendrassik und F. Takács[4]). Auch M. Dreguss[5]) und F. H. L. Taylor[6]) haben derartige Modifikationen beschrieben. Es gelingt aber auch, den Niederschlag mit Permanganat zu titrieren, nur muß man lange genug mit starker Schwefelsäure im Wasserbad erwärmen, um den Niederschlag vollkommen in Lösung zu bringen. Um Nitritverluste zu vermeiden, überschichtet man dabei am besten die Schwefelsäure mit 0,01 n-Kaliumpermanganatlösung. Da beim Erhitzen ein Selbstverbrauch des Permanganats eintritt (vgl. E. Ernst und G. Horvath[7]), so muß diese Menge unter den Versuchsbedingungen ermittelt und vom Hauptversuch abgezogen werden.

Eine spektrographische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium stammt von K. B. Thomson und W. C. Lee[8]). Der Lichtbogen wird durch einen Wechselstrom von 1 Kilowatt-Ampère und 25000 Volt erzeugt. Der Funken ist bogenartig und erregt nur die untersten Glieder der Spektrallinien der Elemente. Als Lichtquelle wird eine besondere Apparatur benutzt, in welcher die Analysenflüssigkeit als Tropfen austritt, der bei der hohen Spannung den Lichtbogen auslöst.

---

[1]) Journ. of Biol. Chem. **100**, 561 (1933); vgl. diese Ztschrft. **100**, 46 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **96**, 26 (1934). — [3]) Mikrochemie, Molisch-Festschrift S. 418 (1936); vgl. diese Ztschrft. **114**, 377 (1938). — [4]) Biochem. Ztschrft. **274**, 194 (1934); vgl. auch diese Ztschrft. **107**, 418 (1936). — [5]) Biochem. Ztschrft. **233**, 375 (1931); vgl. diese Ztschrft. **90**, 75 (1932). — [6]) Journ. of Biol. Chem. **87**, 27 (1930); vgl. diese Ztschrft. **109**, 118 (1937). — [7]) Biochem. Ztschrft. **224**, 135 (1930); vgl. diese Ztschrft. **91**, 361 (1933). — [8]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 711 (1937). Ähnliche Methoden siehe: O. S. Duffendack, R. A. Wolfe und R. W. Smith, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 226 (1933); vgl. auch diese Ztschrft. **106**, 198 (1936). O. S. Duffendack, F. H. Wiley und J. S. Owens, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 410 (1935). O. S. Duffendack und K. B. Thomson, Proc. Americ. Soc. Testing Materials **36**, 301 (1936). H. Lucas, Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 321 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 270 (1933).

Es werden folgende Linien verwendet:

Mg 2852 Å Na 3303 „ K 4044 „ Ca 4226 „	Als Test dient Cu 3247 und 3274 Å Indium 4101 „

Eine Analyse ist bei folgenden Konzentrationen in *mg*-% möglich:

Element	Mögliche Grenze	Optimale Grenze
Magnesium	0,1 — 100	1,0 — 10
Natrium	10 — 1000	50 — 700
Kalium	50 — 1000	100 — 800
Calcium	5 — zur Löslichkeit des Gipses	10 — 100

Es werden u. a. folgende Werte erhalten (in *mg*-%):

Magnesium		Natrium		Kalium		Calcium	
gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
31,3	30,0	247	250	195	200	7,5	10,0
10,5	10,0	241	250	170	175	12,0	11,0
9,7	8,9	285	300	160	110	19,1	19,9
11,4	10,0	297	300	207	222	24,6	23,5

Von der Möglichkeit, das Magnesium mit Hilfe von Oxychinolin quantitativ zu fällen, ist schon öfter Gebrauch gemacht worden. Das im Niederschlag befindliche Oxychinolin kann entweder mit Bromwasser titriert oder aber colorimetrisch auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften dem Folinschen Phenolreagens gegenüber[1]) bestimmt werden.

Ein neues colorimetrisches Prinzip hat W. S. Hoffman[2]) gefunden. Danach gibt Oxychinolin in Salzsäure in Gegenwart von Ferrichlorid eine grüne Farbe, die colorimetriert werden kann.

Lösungen: Oxychinolin, 2mal aus Alkohol umkrystallisiert. Davon eine Lösung von 6% in Alkohol, die im Dunkeln aufzubewahren ist. — Waschflüssigkeit. Ein Niederschlag von Magnesiumoxychinolat wird mit 50%igem Alkohol geschüttelt und in kleinen Anteilen abfiltriert. — Magnesium-Standard: 460 *mg* Magnesiumpulver werden in verdünnter Salzsäure aufgelöst; die Lösung wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt; davon füllt man 5,00 *ccm* mit 15 *ccm* Trichloressigsäure, 2 *ccm* Ammoniumoxalatlösung und Wasser auf

[1]) C. Bomskov, Ztschrft. f. physiol. Chem. **202**, 32 (1931); D. M. Greenberg und M. A. Mackey, Journ. of Biol. Chem. **96**, 419 (1932); S. Yoshimatsu, Tôhoku Journ. **14**, 29 (1929); vgl. diese Ztschrft. **112**, 141 (1938). — [2]) Journ. of Biol. Chem. **118**, 37 (1937).

100 *ccm* auf, damit sie 2,3 *mg*-% Mg enthält. — Standard-Oxychinolin: 0,18 *g*, zu 1000 *ccm* gelöst. Davon werden 2,00 *ccm* mit einem Niederschlag aus 6,00 *ccm* Magnesium-Standard verglichen. — 0,01 n-Salzsäure. — 0,5%ige Lösung von EisenIII-chlorid in 0,01 n-Salzsäure. — Außerdem benötigt man Zentrifugengläser mit Endcapillare von 5×2 *mm* Durchmesser und Marke bei 6,00 *ccm*.

Ausführung: 1. Calciumfällung. 2,00 *ccm* Serum, mit 2 *ccm* Wasser und 4 *ccm* Ammoniumoxalatlösung versetzt, werden nach B. Kramer und F. F. Tisdall[1]) gefällt. 6,00 *ccm* Filtrat kommen mit 4 Tropfen Chinolinreagens und 10 Tropfen Ammoniak in ein Zentrifugenglas, werden gut gemischt und 2—3 Min. auf 75° erwärmt. Tritt Klumpenbildung ein, so wird mit einem Platinstab gemischt und dieser abgespült; darauf überschichtet man mit Alkohol. Es wird nochmals 20 Min. auf 75° erwärmt, bis eine gelbgrüne Flockung eingetreten ist. Darauf wird 15 Min. zentrifugiert; man dreht das Glas um und läßt es 2 Min. auslaufen. Der Niederschlag wird 2mal mit je 10 *ccm* 50%igem Alkohol (siehe oben) gewaschen, dann löst man den Rückstand in genau 1,00 *ccm* 0,01 n-Salzsäure, indem man 2 Min. im Wasserbad unter Rühren erhitzt, kühlt ab, setzt 1,00 *ccm* Ferrichloridlösung und Wasser bis 6,0 *ccm* zu. Es entsteht eine blaugrüne Farbe, die colorimetriert wird. 2 *ccm* des Oxychinolin-Standards oder eine entsprechende Menge des Magnesiumstandards werden in gleicher Weise behandelt.

Als Normalwert werden so im Serum 2,18 *mg*-% $\pm$ 0,15 *mg*-% gefunden.

Ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des leichtabspaltbaren Bluteisens, besonders des Serum- und Plasmaeisens, bringt G. Barkan[2]).

Prinzip: Das eiweißfreie Blutfiltrat wird mit Rhodankalium und peroxydhaltigem Äther geschüttelt und die im Äther befindliche rote Farbe colorimetrisch bestimmt.

Lösungen: 1. Salzsäure, 1,2%ig. 2. Salzsäure, 0,3%ig. 3. Trichloressigsäure DAB VI, 20%ig. 4. 0,3% Salzsäure in 10%iger Trichloressigsäure. 5. Eisenstandard: 0,4822 *g* Ferriammoniumsulfat werden in 0,3%iger Salzsäure gelöst; dann wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt. Die Lösung enthält 1×10^{-6} Mol/*ccm*. Als Vergleichslösung wird die Lösung 5 10mal verdünnt. Sie enthält dann 1×10^{-7} Mol FeIII im Kubikzentimeter in 0,3%iger Salzsäure. 6. Kaliumrhodanidlösung, 10%ig, reinst. 7. Peroxydäther. Er wird hergestellt, indem man 0,5 *ccm* 0,3%iges Perhydrol mit 25 *ccm* Äther schüttelt und das Wasser abtrennt.

---

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 73 (1935). — [2]) Klin. Wochenschrift **16**, 300 (1937). Über das leicht abspaltbare Eisen im Blut und seine biologische Bedeutung vgl. G. Barkan, Klin. Wochenschrift **11**, 598 (1932); Biochem. Ztschrft. **283**, 241 (1936); G. Barkan und Eva Berger, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **136**, 278 (1928); G. Barkan, E. Abderhalden, Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden, Abt. 5, Teil 8, S. 1207 (1935). L. Heilmeyer und K. Plötner, Das Serumeisen und die Eisenmangelkrankheit (1937); dort weitere Literatur.

Ausführung: 2 *ccm* Serum oder Plasma werden mit 1 *ccm* Salzsäure 1 Stde. in einen Brutschrank gestellt; darauf wird mit 1 *ccm* Trichloressigsäure das Eiweiß gefällt und 1 Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Blut wird zuerst mit der 4fachen Menge Wasser hämolysiert, dann mit der Hälfte des Blutvolumens an 1,2%iger Salzsäure versetzt und 16—24 Stdn. bebrütet. Danach fällt man das Eiweiß mit $^1/_2$ Volumen Trichloressigsäure und behandelt weiter wie bei Serum.

Zum Vergleich stellt man sich Teströhrchen mit Glasstopfen her, die 0,05—0,4 *ccm* der Eisenvergleichslösung enthalten. Alle werden mit der 0,3%igen Salzsäure auf 0,5 *ccm* aufgefüllt und mit 0,5 *ccm* Trichloressigsäuremischung (4) versetzt. In ein weiteres Röhrchen gibt man 1 *ccm* Filtrat, das wie oben angegeben gewonnen worden ist. In alle Röhrchen kommen dann 1 *ccm* Rhodanlösung und 1 *ccm* Peroxydäther; man verschließt sofort nach dem Ätherzusatz und schüttelt einmal um. Durch Lüften des Stopfens wird der Überdruck abgelassen, dann wird 2 Min. 10mal geschüttelt und die rote Ätherfarbe der Probe mit der eines entsprechenden Teströhrchens verglichen. Es gelingt leicht, zwischen zwei Teströhrchen zu interpolieren und mit genügender Genauigkeit abzulesen. Das Verhältnis von Eisen in Mol zu Eisen in Milligramm ergibt sich aus folgender Tabelle. Dabei ist M = Mol FeIII . 10^{-7}/*ccm* in der angegebenen Menge Kubikzentimeter der Ferri-Vergleichslösung, g = *mg* Fe . 10^{-3}/*ccm* oder γ Eisen in der angegebenen Menge.

M	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
g	0,28	0,56	0,84	1,12	1,40	1,68	1,95	2,23

Serum, Plasma — Blut

Alle Lösungen und Geräte sind sorgfältig auf Eisenfreiheit zu prüfen mit Ausnahme der Trichloressigsäure, deren geringer Eisengehalt kompensatorisch ausgeglichen wird[1]).

Der absolute Fehler beträgt $\pm$ 0,07 γ. Die abgelesenen Werte sind bei Serum und Plasma entsprechend der Verdünnung zu verdoppeln und bei Blut zu verfünffachen. Wird nicht zentrifugiert, sondern filtriert, so sind Filter von Schleicher und Schüll, Schwarzband Nr. 589, eisenfrei, von 5 *cm* Durchmesser zu verwenden.

Einen Beitrag zur Bestimmung von Eisen in der Haut hat Rudolf Schmid[2]) geliefert. Es wird nach der Methode von E. Starkenstein und H. Weden[3]) gearbeitet. Mehrere kleine Hautstückchen (von insgesamt 1—2 *g* Gewicht) werden mit dem mehrfachen Volumen 5 n-Salzsäure auf dem Wasserbad 1 Stde. ausgezogen, ohne daß dabei Eisenabspaltung aus dem Hautgewebe stattfindet. Das anorganische Eisen geht vollständig in Lösung. Nach dem Erkalten wird mit 20%iger Trichloressigsäure enteiweißt und mit 5 n-Salzsäure auf ein bekanntes

[1]) Über die Reinigung von Geräten usw. vgl. Heilmeyer und Plötner, a. a. O. — [2]) Arch. Dermatol. Syphilis **175**, 493 (1937). — [3]) Arch. exp. Path. u. Pharm. **134**, 274 (1928).

Volumen aufgefüllt. Die ursprüngliche Oxydationsstufe des Eisens soll dabei unverändert bleiben. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird nach A. Neumann unter Zusatz von Salpetersäure oder Perhydrol verascht, der Überschuß dieser Zusätze durch Kochen zerstört und schließlich das Eisen mit Rhodanid colorimetrisch bestimmt, wobei aber mit Amylalkohol und nicht mit Äther ausgezogen wird, weil Amylalkohol schwerer verdunstet und daher die Konzentrationsänderungen und damit die Fehler kleiner werden (gesamtes Eisen). Teilweise wird das Ferroeisen gesondert bestimmt. Es werden in der menschlichen Haut 1,3—7,7 *mg*-% Ferri- und 0,13—2,6 Ferroeisen gefunden.

Weitere Bestimmungen mit $\alpha\alpha'$-Dipyridyl nach R. Hill[1]) oder nach W. Lintzel[2]) ergaben ähnliche Werte.

Zur Zinkbestimmung gehen M. Sahyun und R. F. Felkamp[3]) von folgender Reaktionsgleichung aus:

$$2[Fe(CN)_6]K_3 + 2\,KJ + 3\,ZnSO_4 = [Fe(CN)_6]_2K_2Zn_3 + 3\,K_2SO_4 + 2\,J.$$

Es wird also eine den Zink-Ionen äquivalente Jodmenge ausgeschieden. Man benötigt zur Analyse 250 *g* Pankreas, die zerrieben und mit Trichloressigsäure extrahiert werden. Es folgt dann zunächst eine Fällung mit Schwefelwasserstoff, Auflösung des Niederschlages in Salzsäure und erneut Fällung mit Phosphorsäure. Der Niederschlag der phosphorsauren Salze wird endlich mit Kaliumferricyanid und Kaliumjodid umgesetzt und das ausgeschiedene Jod titriert. Die Methode ist nicht sehr spezifisch. Die Autoren finden relativ hohe Zinkwerte (3—4 *mg*-%). Zink läßt sich auch als Oxychinolat bestimmen[4]).

Zur Bestimmung von Quecksilber im Speichel geben J. Peregud und J. Kusmina[5]) an, daß man aus Kupfersulfat und Natriumsulfit in Gegenwart von Quecksilberjodid gelbrosa bis orange gefärbte Niederschläge bekommt, die mit den Niederschlägen in einer Reihe von Vergleichsröhrchen verglichen werden. Da aber zur Analyse die ganze Tagesspeichelmenge gebraucht wird, scheint die Methode keine biologische Bedeutung zu besitzen.

Eine Methode zur Bestimmung von Blei im Harn geben Ph. Fischer und H. Straller[6]) bekannt. Die Dithizonmethode bedarf einer kleinen Änderung, denn Zusatzversuche ergaben im Harn zu geringe Mengen, im Stuhl überhaupt kein Blei. Bei Verarbeitung des nach dem Ausziehen mit heißem Wasser zurückbleibenden Niederschlages mit Salpetersäure oder mit Soda-Salpeter war wieder eine stark positive Reaktion vorhanden. Es war also beim Verkohlungsprozeß Bleisalz zu metallischem Blei reduziert worden. Es ergibt sich daraus, daß in Harn und Stuhl am einfachsten schon vor der Veraschung Soda-Salpeter zugesetzt wird. Es gelang der Nachweis bis zu 0,001 *g* einwandfrei.

[1]) Proc. Roy. Soc. London B **107**, 205 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 383 (1934). — [2]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **86**, 269 (1933). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **116**, 555 (1936). — [4]) Richard Berg, diese Ztschrft. **71**, 171 (1927). J. Dabrowski und L. Marchlewski, Biochem. Ztschrft. **282**, 387 (1935). — [5]) Laboratoriumspraxis (russ.) **12**, 36 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, II, 2876 (1937). — [6]) Deutsche Apotheker-Ztg. **51**, 1718 (1936).

Vorschrift: 50 *ccm* Harn werden nach Zusatz von 2 *g* Salpeter und 1 *g* Soda über freier Flamme vorsichtig zur Trockne verdampft, der Rückstand wird geglüht, bis er vollständig weiß ist. Er wird in heißem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 2—3 Tropfen n-Kaliumcyanidlösung, ebensoviel Ammoniak und etwa 1 *ccm* Dithizonlösung (etwa 1 *mg* Diphenylthiocarbazon in 100 *ccm* Chloroform) versetzt. Bei Anwesenheit von Blei entsteht eine schöne Rotfärbung. Bei Stuhl verwendet man 10 *g* mit 4 *g* Salpeter und 2 *g* Soda.

Genaue Angaben über die Dithizonmethode siehe bei B. Behrens und H. Taeger[1]), sowie bei H. Taeger und Frida Schmitt[2]).

Zur Arsenbestimmung in biologischen Substraten geben H. J. Morris und H. O. Calvery[3]) folgende Anleitung:

Reagenzien: Konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, 70%ige Überchlorsäure, metallisches Zink, 75%ige Kaliumjodidlösung, handelsmäßiger Wasserstoff, etwa 6 n-Salzsäure, Ammoniummolybdatlösung [1 *g* Ammoniummolybdat $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ auf 100 *ccm* 5 n-Schwefelsäure], Hydrazinsulfatlösung (0,15 *g* in 100 *ccm* Wasser).

Ausführung: Man benutzt einen Rundkolben mit drei Öffnungen, die mit Normalglasschliffen versehen sind. Der erste Schliff führt zu einem absteigenden Kühler, die beiden anderen tragen Tropftrichter. 10 *g* der Probe werden genau eingewogen und mit 20—30 *ccm* einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure (1:1) versetzt. Das Gemisch wird erhitzt, bis Dämpfe aufsteigen, indem man aus dem einen Tropftrichter etwa 25—50 *ccm* Salpetersäure zutropfen läßt. Ist vollkommene Lösung eingetreten, gibt man tropfenweise 4—6 *ccm* Überchlorsäure zu und gleichzeitig durch den anderen Tropftrichter konz. Salpetersäure. Das Reaktionsgemisch darf dabei nicht braun werden. Ist die Lösung wasserklar, hört man mit dem Zusatz von Salpetersäure auf, erhitzt aber noch 30—60 Min. weiter, um alle organische Substanz zu zerstören und um auch alle Salpetersäure zu entfernen, die im weiteren Verlauf der Analyse stören würde. Im ganzen dauert die Veraschung etwa $1^1/_2$ Stdn.

Es folgt nun die Überführung in Arsenwasserstoff und die thermische Zersetzung in üblicher Weise. Hierzu wird das Wasserstoffgemisch durch ein Quarzrohr geleitet, welches in einem elektrischen Ofen auf 800° erhitzt wird. Die Gasentwicklung erfolgt in einem Erlenmeyerkolben, welcher mit geglühtem Quarzsand und einigen Tropfen Bleiacetatlösung neben Zink und Salzsäure reinster Qualität beschickt ist. Das im Quarzrohr abgeschiedene Arsen wird in 0,2 *ccm* Salpetersäure gelöst, in einen arsenfreien Kolben gespült und bei 120—125° vollkommen eingedampft. Zur Entwicklung der Farbe benutzt man eine Lösung von 10 *ccm* Ammoniummolybdat, 89 *ccm* Wasser und 1 *ccm* Hydrazinsulfatlösung. Je 100 *ccm* dieser Mischung gibt man zu dem Trockenrückstand, erhitzt verschlossen 10 Min. im Wasserbad und mißt nach dem Abkühlen die

[1]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **96**, 282 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **113**, 161, 181 (1938). — [2]) Ztschrft. f. ges. exp. Med. **100**, 717 (1937). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 474 (1937).

Farbe. Antimon stört nicht, und es werden von bekannten Mengen 95—102% wiedergefunden bei einer absoluten Menge von 0,95—4400 γ.

Zur Colorimetrie wird ein Photometer vorgeschlagen, doch lassen sich auch Colorimeter mit Farbfiltern unter Verwendung einer Eichkurve gebrauchen.

Sehr kleine Mengen Arsen können nach K. Hinsberg und M. Kiese[1]) über Arsenwasserstoff durch Umsetzung mit Goldchlorid auf Filtrierpapier bestimmt werden. Es scheidet sich auf dem Papier violettes kolloidales Gold aus, dessen Menge im Vergleich mit bekannten Arsenmengen ausgewertet werden kann. Nachweisbar sind noch 0,05 γ Arsen.

Reagenzien: 1. 70%ige Überchlorsäure. 2. Konz. Salpetersäure. 3. Konz. Schwefelsäure. 4. Zinnchlorür ($SnCl_2 . 2 H_2O$), 20%ige Lösung in konz. Salzsäure. 5. Zink granuliert arsenfrei. 6. Kaliumbromid. 7. 1%ige Goldchloridlösung. 8. Gesättigte Ammoniumoxalatlösung. 9. Salzsäure (D 1,19). 10. Ferrosulfatlösung.

Ausführung: 5—10 *g* Organe, je nach der zu erwartenden Arsenmenge, oder eine entsprechende Menge stark eingedampfter Harn werden in einem arsenfreien Kjeldahlkolben mit 20 *ccm* Salpetersäure übergossen und mehrere Stunden sich selbst überlassen. Am besten bleibt der Ansatz so über Nacht stehen. Man gießt nun je 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und Überchlorsäure zu und unterhält die spontan einsetzende Reaktion durch Zusatz von Salpetersäure. Eine Verkohlung soll nicht eintreten. Zum Schluß wird erhitzt, bis weiße Dämpfe auftreten, und dann noch 5. Min. im leichten Sieden erhalten, um alle organische Substanz sicher zu zerstören. Zur Zerstörung der Nitrosylverbindungen wird mit 20 *ccm* Ammoniumoxalatlösung aufgekocht und wieder bis zum Auftreten der weißen Säurenebel erhitzt. Das Veraschungsgemisch wird nun mit 30 *ccm* Wasser, 8 *g* Ferrosulfat, 2 *g* Kaliumbromid als Katalysator und 50 *ccm* konz. Salzsäure in einen Freseniuskolben übergeführt und so lange destilliert, bis etwa 20 *ccm* stark saures Destillat übergegangen sind. Dann ist alles Arsen als ArsenIII-chlorid übergetrieben. Man kann das ganze Destillat nehmen oder nach dem Auffüllen auf ein bekanntes Volumen einen aliquoten Teil.

Zur eigentlichen Arsenbestimmung verwendet man den im Original angegebenen Apparat. Er besteht im wesentlichen aus einer Flasche von etwa 50 bzw. 100 *ccm* Inhalt, in welcher der Arsenwasserstoff durch nascierenden Wasserstoff erzeugt wird, und einem aufgesetzten Glasrohr, das oben durch ein Filterpapier verschlossen ist. Das Filterpapier wird mit einem Tropfen Goldchloridlösung angefeuchtet. Der Wasserstoffstrom, welcher den Arsenwasserstoff mit sich führt, wird zuerst durch Bleiacetatpapier oder Natronlauge vom Schwefelwasserstoff gereinigt und trifft dann auf das Goldchlorid, wo eine der Arsenwasserstoffmenge entsprechende Menge kolloidales Gold entsteht. Es werden zwei Ausführungen beschrieben, eine für 0,05—1,0 γ und die andere für 0,5—20 γ.

[1]) Biochem. Ztschrft. **290**, 39 (1937).

In die Gasentwicklungsflasche gibt man 15—20 *g* Zink und 3—4 Tropfen Kupfersulfatlösung; das kleine Waschgefäß ist mit 7—8 *ccm* 10 n-Natronlauge beschickt bzw. das Gasableitungsrohr mit Bleiacetatpapier gefüllt. Es kann wiederholt benutzt werden. Der obere Rand des Gasableitungsrohres ist plan geschliffen und fest mit Filtrierpapier zugebunden, welches mit 2 Tropfen Goldchloridlösung angefeuchtet wird.

In die Gasentwicklungsflasche gibt man nun das Veraschungsgemisch zusammen mit 4—5 Tropfen Zinnchlorürlösung und setzt am besten in ein Wasserbad von 25°, um eine gleichmäßige Gasentwicklung zu gewährleisten. Ist die Gasentwicklung zu schwach, so muß konz. Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure nachgefüllt werden. Nach $1^1/_2$ Stdn. ist die Reaktion zu Ende und die Arsenmenge kann an der Größe des Goldfleckes abgelesen werden. Es sind noch Unterschiede von 0,05 γ erkennbar, wie man sich leicht bei einer entsprechend hergestellten Kontrollreihe überzeugen kann. Die Filterstückchen werden mit Alkohol und dann mit Äther gründlich gewaschen; sie sind dann lange Zeit unverändert haltbar. Es versteht sich von selbst, daß man Leerproben ansetzen muß, um sich von der Arsenfreiheit aller Reagenzien zu überzeugen. Die Verwendung von Goldchlorid anstelle von Silber oder Quecksilbersalzen hat den Vorteil, daß die Reaktion viel empfindlicher ist und die Intensität des Fleckes besser abgeschätzt werden kann. Mit der wesentlich vereinfachten Apparatur erreicht man mindestens die Genauigkeit der Marshschen Arsenprobe. Zur Ausführung bedient man sich am besten der im Original angegebenen Apparatur.

Eine Bestimmung von Bor in Kulturpflanzen beschreiben G. Bertrand und L. Silberstein[1]). Es werden eine colorimetrische und eine titrimetrische Methode vorgeschlagen. Erstere ist weniger genau, braucht aber weniger Material, und zwar etwa 10—20 *g* getrocknetes tierisches oder 0,5—2,0 *g* pflanzliches Material. Die Substanz wird mit Soda im Platintiegel bei dunkler Rotglut verascht. Es braucht nicht alle Kohle verschwunden zu sein. Den Tiegelinhalt spült man mit Phosphorsäure, die aus Anhydrid bereitet ist, in einen Kolben, gibt 20 *ccm* Methylalkohol hinzu und destilliert aus einem Wasserbad, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat wird in einer Platinschale mit 5 Tropfen n-Natronlauge aufgefangen und nochmals mit Säure und Methylalkohol in gleicher Weise destilliert. Der Alkohol wird dann aus der Platinschale verdampft und das Bor bleibt als Natriumborat zurück. Man säuert nun mit 4 Tropfen 0,1 n-Salzsäure an, spült den Inhalt mit 0,5 *ccm* Wasser in kleine Gläschen von etwa 30 *mm* Höhe und wäscht nochmals mit 0,5 *ccm* Wasser nach. In diese Gläschen setzt man schmale Streifen von Curcumapapier (45 : 3 *mm*), die 15 *mm* herausragen. Dort soll sich eine Bleistiftmarke befinden. Das Papier färbt sich mit dem Extrakt rot. Zum Vergleich stellt man eine Verdünnungsreihe mit bekannten Mengen Bor her; man kann dann an der Länge des roten Streifens den Borgehalt ablesen.

---

[1]) Bull. Soc. Chim. de France (5) **4**, 1147 (1937); G. Bertrand und H. de Waal, Bull. Soc. Chim. de France (5) **3**, 875 (1936).

Länge des Streifens in *mm*	Borgehalt in *mg*	
0,5	0,00000	braun, kein Umschlag mit Ammoniak
1,5	0,0005	
2,0	0,0010	
3,0	0,0025	
4,0	0,005	schlägt mit Ammoniak in Blau um
5,0	0,007	
7,0	0,050	
9,0	0,100	

Die volumetrische Methode braucht 5—10 *g* trockenes Pflanzenmaterial; es wird mit Bariumhydroxyd unter Ausschluß von Kohlensäure titriert. 1 *ccm* Bariumhydroxydlösung entspricht 5,75 *mg* $B(OH)_3$ oder 1,007 *mg* B. Die Genauigkeit der Titration beträgt $^1/_{20}$ *ccm* = 0,05 *mg* B, d. h. man erreicht eine Genauigkeit von 10 *mg* je Kilogramm Pflanzenmaterial.

Zur Abtrennung des Esters nimmt man 5 *g* Asche, wie oben bereitet, gibt 50 *ccm* Methylalkohol und 10—15 *ccm* konz. Schwefelsäure zu. Zuerst setzt die Destillation spontan ein; sie wird auf einem Sandbad fortgesetzt, bis sich weiße Dämpfe von Schwefelsäure bilden. Das in der oben beschriebenen Weise aufgefangene Destillat wird mit 20 *ccm* Methylalkohol redestilliert, schließlich in einen Rundkolben übergeführt und mit gesättigter Bariumhydroxydlösung gegen Phenolphthalein neutralisiert. Dann gibt man mindestens 20 *ccm* Bariumhydroxydlösung im Überschuß zu, destilliert den Alkohol ab und neutralisiert den Rückstand mit 0,1 n-Salzsäure (Helianthin-Umschlag, 1 Tropfen Salzsäure im Überschuß). Um die Kohlensäure zu vertreiben, wird 10 Min. am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird tropfenweise eine Mischung von Kaliumjodat- und Kaliumjodidlösung (10:4) zugesetzt und das Jod mit feinst pulverisiertem Thiosulfat entfernt. Es bleibt keine freie Salzsäure übrig, die Lösung zeigt den Neutralton des Helianthins. Zur Titration des Bors nimmt man Baritwasser, das gegen Borsäure eingestellt ist. Auf Zusatz des Barits wird die Lösung rosa, die Farbe verschwindet nach Zusatz von Mannit. Es wird so lange titriert, bis auf weiteren Mannitzusatz keine Farbänderung mehr eintritt. Aus dem Verbrauch an Barit ist der Borsäuregehalt zu berechnen. Mannit ist dem Glycerin bei der Titration vorzuziehen. K. Hinsberg.

Namen- und Sachverzeichnis

zum 117. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abderhalden, E. Die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels. 4. Aufl. 75 [L].

Ader, F. siehe Niklas, H.

Adickes, F. Bestimmung von Wasser in Spiritus 435.

Adler, E. siehe v. Euler, H.

Adowzew, A. N. siehe Smorodinzew, I. A.

van Ahlen, A. Analyse von Kohlenaschen 10. — Siehe auch Neumann, B.

Aickin, R. G. Nachweis von Bromid in Chloriden 213.

Akiyama, T. und Mine, Y. Fällung von Beryllium 270.

Aksjonow siehe Dumanski, A.

Alexejewski, J. W. und Tarassowa, K. G. Colorimetrische Bestimmung der Kresole 427.

Alicino, J. A. siehe Hamill, W. H.

Alimarin, I. P. Bestimmung von Fluor in Gesteinen 343.

American Chemical Society. Bestimmung der als Alkalisilicat vorhandenen Kieselsäure in Seifen 228.

American Oil Chemist Society. Bestimmung von Zucker in Seifen 232.

Anderson, J. A. und Sallans, H. R. Bestimmung der diastatischen Kraft 435.

Andrejew, W. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz 434.

Ant-Wuorinen, Olli. Bestimmung von Methylalkohol 366.

Ant-Wuorinen, Olli und Kutonen, Eeva. Bestimmung von Methylalkohol 365.

Arbatsky, I. W. Nomogramme für die Titration von Carbonaten 261.

Archangelski, B. Bestimmung von Wasser in Spiritus und Spiritusgemischen 435.

van Arkel, A. E. und de Boer, J. H. Darstellung von reinem Zirkon 255.

Arnold, F. W. und Chandlee, G. C. Bestimmung von Zirkon als n-Propylarsenat 253.

Arontschikowa, N. S. siehe Katz, S. A.

Artuch, I. A. Nachweis der Verdorbenheit von Fleisch 275.

Arutjunjan, S. und Mnatzakanjan, R. Bestimmung von Verunreinigungen im Acetylen 425.

Aström, W. Übersicht über die Verfahren zur Bestimmung von Kupfer in Roheisen und Stahl 133.

Astruc, H. Doppelte alkalimetrische Titration von Acetylsalicylsäure 320.

Atkin, L. siehe Schultz, A.

Atkins, C. siehe Cuthill, R.

Axtmayer, J. H. siehe Cook, D. H.

Bach, H. Nachweis der Faserbestandteile in mercerisierten Mischfloren 375.

Badum, E. und Leilich, K. Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse 66.

Bagnolesi, U. Jodometrische Bestimmung von Vitamin C in Pflanzen 296.

Bakelite Corporation. Prüfung von hitzeempfindlichen plastischen Massen 239.

Baker, H. siehe Garard, Ira D.

Baker, R. H. und Barkenbus, Ch. Nachweis von Stickstoff in organischen Verbindungen 362.

Balatre, M. P. Colorimetrische Bestimmung kleiner Brommengen 214.

Balavoine, P. Extraktbestimmung von Essig 223.

Balz, G. Spektralanalytische Kontrolle von Magnesium-Zink-Legierungen 57. — Spektralanalytischer Nachweis von Vanadin und Titan in Stahl 58.

Bames, E. Ausländische Gesetzgebung über Fetterzeugnisse 74. — Siehe auch Juckenack, A.
Barannikow, G. I. Über die Zuverlässigkeit der Diphenylaminreaktion auf Nitrat- und Nitrit-Ionen 124.
Baril, O. L. und Megrdichian, G. A. Identifizierung der Phenoläther als Pikrate 426.
Barkan, G. Bestimmung des leicht abspaltbaren Bluteisens 458.
Barkan, G. und Berger, Eva. Bestimmung von Eisen im Blut 458.
Barkenbus, Ch. siehe Baker, R. H.
Barkovic, D. und Seifert, V. Abtrennung der Phosphorsäure von den Kationen der Ammoniumsulfid- und Erdalkaligruppe 123.
Barnicoat, C. R. Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol 430.
Barth, K. Bestimmung der Teilchengröße semikolloider, mittelbasischer Chromkomplexe 140.
Bartholomew, E. T. und Raby, E. C. Bestimmung der Blausäure in Lösungen 297.
Bastandshian, A. K. siehe Stassewitsch, N. N.
Baur, K. siehe Mohr, W.
Bauschinger, C. Bestimmung des freien Alkalis in Toiletteseifen 447.
Beal, G. D. und Szalkowski, C. R. Schmelzpunkt von Acetylsalicylsäure 319.
Beamish, F. E. siehe Forbes, E. C.; Seath, J.; Thompson, S. O.
Becker, G. siehe Widenbauer, F.
Begtrup, F. L. Bestimmung von Rotenon in Derris- und Cubéwurzeln 436.
Behrens, B. und Taeger, H. Bestimmung von Blei mit Dithizon 461.
Benedetti-Pichler, A. A. Durchführung qualitativer Analysen kleinster Substanzproben 131.
Benedetti-Pichler, A. A. und Rachele, J. R. Trennung der Selengruppe 123.
Bentley, G. T. siehe Kirk, P. L.
Berg, R. siehe Mayer, R. M.
Berg, Richard und Roebling, W. Bestimmung von Platin und Palladium mit Thionalid 241.
Bergell, C. Vierjahresplan und Kernseifenstreckung 229.
Berger, Eva siehe Barkan, G.
Berger, H. Organische Elementaranalyse nach dem Halbmikroverfahren 349.
v. Bergmann, F. siehe Straub, W.
Bernhauer, K. Gärungschemisches Praktikum. 2. Aufl. 75 [L].
Bertrand, G. und Silberstein, L. Bestimmung von Bor in Kulturpflanzen 463.
Bertrand, G. und de Waal, H. Bestimmung von Bor in Kulturpflanzen 463.
Bihlmaier, K. Bestimmung des Feingehaltes in Goldlegierungen 337.
Biltz, W. Darstellung von Molybdänblau 32, 46. — Ausführung qualitativer Analysen. 5. Aufl. 67 [L].
Birnbaum, N. und Walden, G. H. Bestimmung des Phosphors in reinen Phosphaten 344. — Bestimmung von Molybdän mit dem Silberreduktor 344.
Bleyer, B. siehe Juckenack, A.
Blinder, I. I. siehe Marenkow, J. A.
Block, W. D. siehe Christman, A. A.
Bloom, A. und McNabb, W. M. Maßanalytische Bestimmung von Silber mit Kaliumjodidlösung 335.
Boam, J. J. siehe Cahn, R. S.
Bobkow, P. Polarimetrische Bestimmung des Kohlenhydratgehalts in den Zwischenprodukten der Spiritusgewinnung aus Kartoffeln 435.
Boedler, J. siehe Houben, J.
Boehringer, C. F. und Söhne, Darstellung von Acidylderivaten der Salicylosalicylsäure 319.
Bömer, A. und Großfeld, J. Methoden zur Untersuchung von Speisefetten 74.
de Boer, J. H. siehe van Arkel, A. E.
de Boer, J. H. und Fast, J. D. Darstellung von reinem Zirkon 255. — Darstellung von reinem Hafnium 258, 260.
Bolschakowa, M. T. Bestimmung von Ton in Seifen 230.
Bolton, E. R. und Williams, K. A. Colorimeter 239.
Bomskov, C. Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin in biologischen Substanzen 457.

Bonardi, J. P. Über das Verbrennen des Molybdäntrisulfids zu Molybdäntrioxyd 43, 46.
Bosanquet, C. H. siehe Hughes, W. C.
Bose, P. K. Farbreaktion reduzierender Kohlenhydrate mit Dinitrobenzol 146.
Bose, P. K. und Ram, S. Farbreaktion gewisser Nitroverbindungen 146.
Bossuet, R. siehe Jolibois, P.
Bougault. Gravimetrische Bestimmung der Salicylsäure als Lautemannsches Rot 322.
Boulant, P. Analyse von Kohlenaschen 10.
Boyer, W. J. Bestimmung von Nikkel in legiertem Stahl 338.
Brady, O. L. Darstellung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin 144.
Brandimarte, E. siehe Tonegutti, M.
Brauns, E. siehe Thanheiser, G.
Breckpot, R. Bogenstativ für spektrographische Reihenbestimmungen 65.
Breh, F. und Gaebler, O. H. Bestimmung von Kalium in biologischen Substanzen 454.
Bridges, R. W. siehe Churchill, H. V.
Brill, O. Gehalt an Calcium, Strontium und Barium in Mischungen ihrer Carbonate 274.
Brinton, P. H. M. P. und Stoppel, A. E. Über die Sublimation des Molybdäntrioxyds beim Glühen 43, 46.
Brintzinger, H. und Rost, B. Die potentiometrische Ferrotitan-Analyse 1. — Die potentiometrische Ferrovanadin-Analyse 4.
Briscoe, H. V. A. und Matthews, J. W. Untersuchung von gefährlichem Staub 276.
Brockmann, C. J. Trennungsgang der Kationen ohne Schwefelwasserstoff 118.
Brockmann, H. siehe Kuhn, R.
Brook, G. B. und Waddington, A. G. Bestimmung von Aluminiumoxyd im Aluminiummetall 71.
Brough, G. siehe Dewar, J.
ten Bruggencate, A. siehe Peper, J. Ph.
Bruun, J. H. und Faulconer, W. B. M. Verbrennungsapparatur für flüchtige und leicht entflammbare organische Flüssigkeiten 360.
Bryant, W. M. D. Über Acetaldehyd-2,4-Dinitrophenylhydrazon 144.
Burck, W. siehe Sauer, E.
Burkhardt, W. Feststellung des Ertränkungsortes aus dem Diatomeenbefund der Lungen 304.
Buse, K. siehe Lampe, B.
Cahn, R. S. und Boam, J. J. Farbreaktion für Rotenon 440.
Calamari, J. D. siehe Rogers, H. D.
Caldwell, J. R. und Moyer, H. V. Anwendung von Crotonaldehyd zur Verminderung der Nachfällung von Zink auf Kupfersulfid 204.
Caley, E. R. siehe Elving, Ph. J.
van Calker, J. Anwendung des Abreißbogens in der Spektralanalyse 60, 64.
Callendar, L. H. Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen 71.
Calvery, H. O. siehe Morris, H. J.
Campbell, N. R. 2,4-Dinitrophenylhydrazin als Reagens auf Carbonylverbindungen 143.
Cappelli, G. Über Acetylsalicylsäure 320, 321.
Capt, E. Schnellbestimmung von kleinen Eisenmengen in Most, Wein und Apfelwein 222.
Cargille, R. P. Über den Kauri-Butanoltest für Lösungsmittel 383.
Carswell, T. S. Schmelzpunkt von Acetylsalicylsäure 319.
Casares, R. Farbreaktion organischer Säuren mit Pyridin 145.
Casares-Lopez, R. Farbreaktion organischer Säuren mit Pyridin 146.
Castiglioni, A. Über Piperazinbestimmung 25.
Chandelle, R. Bestimmung von Zirkon als Methylarsenat 253.
Chandlee, G. C. siehe Arnold, F. W.; Geist, H. H.
Chapman, H. D. Bestimmung von Calcium in Böden 162.
Chatterji, D. N., Ganguly, K. R. und Faruqi, M. Z. Bestimmung kleiner Arsenmengen 298.
Cheftel, H. und Pigeaud, Marie-Louise. Titrimetrische Bestimmung von Ascorbinsäure 296.

Chernitschkina, A. siehe Pleschkowa, S.
Chesters, J. H. Prüfvorschriften für feuerfeste Stoffe 379.
Chinoy, J. J. Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 359.
Christian, W. siehe Warburg, O.
Christman, A. A., Block, W. D. und Schultz, J. Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Luft 276.
Churchill, H. V. siehe Rowley, R. J.
Churchill, H. V., Bridges, R. W. und Lee, M. F. Bestimmung von Silicium in Aluminiumlegierungen 71.
Claassen, A. Die maßanalytische und gewichtsanalytische Bestimmung von Zirkon und Hafnium, einzeln und auch nebeneinander, mit seleniger Säure 252.
Clark, E. P. Halbmikrobestimmung von Acetyl 424.
Clark, J. und Read, J. Darstellung von Äthyl-l-menthylglycin 425.
Clark, R. E. D. Schnellfällung von Silberhalogenid in Gegenwart von Silbercyanid 335.
Clemo, G. R. und Macdonald, J. McL. Bestimmung von Vinylgruppen nach der Formaldehydmethode 424.
Cocosinschi, Al. St. Reaktionen zur Prüfung von Gegenständen auf Galalith oder Horn 103.
Cohen, W. E. und Harris, E. E. Einwirkung von heißer verdünnter Säure auf Holz 235.
Colman, Isabel S. siehe Tartar, H. V.
Connor, C. L. Colorimetrische Bestimmung von Carotin 288.
Cook, D. H. und Axtmayer, J. H. Photometrische Bestimmung der Gelatinierungstemperatur von Stärkearten 224.
Coplans, M. und Green, A. G. Über Acetylsalicylsäure und ihre Salze 321.
Coppieters, V. Selenige Säure als Reagens für Zirkon 254.
Cornea, Jeanette siehe Velculescu, A. I.
Costeanu, N. D. Nachweis und Bestimmung von Gold mit Phosphorwasserstoff und Filtrierpapier 336.
Courtot, Ch. Die organischen Arsen- und Phosphorverbindungen 73.
Cox, H. E. und Evers, N. Bestimmung von Harz in Seifen 225; von freiem Alkali in Seifen 226; des freien Alkalis und der Kieselsäure in Wasserglasseifen 227.
Curli, G. Feststellung der Ranzigkeit von Fetten 369.
Cuthill, R. und Atkins, C. Bestimmung des Thiocarbamids 91.
Czernotzky, A. Bestimmung von Nebel, Rauch und Staub 237.
Czibulka, F. siehe Niklas, H.

Dabrowski, J. und Marchlewski, L. Bestimmung von Zink als Oxychinolat 460.
Dahlberg, G. A. siehe Kulenok, M. I.
Dahle, D. und Wichmann, H. J. Bestimmung von Fluor mittels Destillation 343.
Daniels, D. D. siehe Meyer, W. R.
Darmois, E. Unterscheidung von Schafkäse und Kuhkäse 220.
Davies, W. L. Nachweis der Neutralisation von Milchprodukten 215.
Davis, G. H. B. siehe Dean, E. W.
De, N. K. Spektrophotometrische Bestimmung von Vitamin A und Carotin 76.
Dean, E. W. und Davis, G. H. B. Formel zur Bestimmung der kinematischen Viscosität 79.
Demole, M. und Janco, L. Bestimmung von Vitamin C im Harn 297.
Denigès, G. Über die Bildung von Molybdänblau 34, 46. — Bestimmung von Selen in natürlichen Wässern 221.
Deshusses, J. siehe Valencien, Ch.
Deutsche Gesellschaft für Fettforschung (D. G. F.). Bestimmung der Hydroxylzahl 280. — Bestimmung der Polybromidzahl 284.
Deutschländer, E. siehe Peters, K.
Deviatnin, V. A. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 290.
Deviatnin, V. A. und Iosikova, V. M. Bestimmung von Vitamin C 296.
Dewar, J. und Brough, G. Analyse von Nitraten frisch synthetisierter Zuckerderivate 73.
Dick, W. siehe Fresenius, R.
Dickens, P. Bestimmung des Kohlenstoffs nach dem Baritverfahren 347.

Divine, R. E. siehe Smither, F. W.
Doeuvre, J. siehe Kipping, F. S.
Dorfman, W. Bestimmung des Verkochungsgrades der Maische 435.
Douglas, G. V. und Gillis, N. B. Nachweis von Gold an der Lagerstätte 336.
Drathen, Havekost und Ruscheweyh. Farbstoff-Aufnahmefähigkeit von gebleichter Baumwolle, Kunstseide und Zellwolle 376.
Drechsel, E. Analyse von feuerfesten Tonen 379.
Dubský, J. V. und Okáč, A. Nachweis von Wismut 269.
Düll, H. Bestimmung von o-Kresol in Kresolgemischen 426.
Düring, A. Nachweis von Kirschsaft in Himbeersaft 155.
Duffendack, O. S. und Thomson, K. B. Quantitative Spektralanalyse von Lösungen 456.
Duffendack, O. S., Wiley, F. H. und Owens, J. S. Quantitative Spektralanalyse von Lösungen 456.
Dumanski, A. und Aksjonow. Darstellung von Molybdänblau 32, 46.
Duncan, Ira J. und Dustman, R. B. Bestimmung von Cumarin in Vanilleextrakten 154.
Dunnicliff, H. B. und Lal, K. Bestimmung von freiem Quecksilber in Handelsprodukten 356.
Dupont, G. siehe Grignard, V.
Dustman, R. B. siehe Duncan, Ira J.
Dwyer, F. P. und Murphy, R. K. Anilinrhodanid als empfindliches Reagens auf Kupfer 136.
Dymow, A. M. Beschleunigte Analyse von Ferrosilicium 136.
Dziobek, L. siehe Jendrassik, L.

Eder, A. Bestimmung von Molybdän in Stählen mittels des Pulfrich-Photometers 141. — Apparat zur maßanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff in Stählen und Ferrolegierungen 207.
Edwards, F. W. und Nanji, H. R. Analyse von Essig 370.
Eiderman, M. M. und Weitzman, M. A. Bestimmung von Riechstoffen in Lösungen nach der Pseudojodzahl 238.
Einhorn, A. und Mettler, C. Einwirkung von Phosgen und Pyridin auf Säureamide 319.
Einhorn, A. und Pfeiffer, H. Über das Disalicylid 319.
Elsdon, G. D. Nachweis von Stärkesirup in Gelee und Honig 371.
Elsdon, G. D. und Stubbs, J. R. Nachweis von eingeatmeter Blausäure im Blut 297.
Elving, Ph. J. und Caley, E. R. Trennung des Magnesiums von den Alkalien 270.
Emmerie, A. Photometrische Bestimmung von Vitamin B_2 (Lactoflavin) 295.
Enders, C. und Theis, K. Zur Bestimmung von Milchsäure in Bier und Würze 77.
Erbacher, E. Bestimmung des Wasserzusatzes zu Rahm 220.
v. Euler, H. und Adler, E. Fluorescenzmessung des Lactoflavins 293.
v. Euler, H., Adler, E. und Schlötzer, A. Fluorescenzmessung des Lactoflavins 293.
Evans, M. H. Mikrochemischer Nachweis des Selens 127.
Evers, N. siehe Cox, H. E.

Fainberg, S. J. und Tal, E. M. Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer 70.
Fajans, K. und Wolff, H. Titration von Silber- und Halogen-Ionen mit organischen Farbindikatoren 326.
Faktorowitsch, B. A. siehe Wassiljew, K. A.
Fanta, J. siehe Křepelka, J. H.
Faruqi, M. Z. siehe Chatterji, D. N.
Fast, J. D. siehe de Boer, J. H.
Faulconer, W. B. M. siehe Bruun, J. H.
Fehér, F. siehe Simon, A.
Feigl, F. Nachweis von Cer 126.
Felkamp, R. F. siehe Sahyun, M.
v. Fellenberg, Th. Gravimetrische Bestimmung von Lactose und Saccharose in Milchschokolade 151. — Nachweis und Bestimmung des Methylalkohols in alkoholischen Getränken 365.
Fendler, G. und Frank, C. Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen 448.

Ferguson, C. S. siehe Racicot, Ph. A.
Fernandes, L. Nachweis von Cer 126.
Ferrand, M. und Policard, A. A. Unterscheidung des reduzierten und des oxydierten Vitamins C 296.
Fertman, G. und Kaler, I. Malzanalyse 434.
Fichter, F. und Jenny, E. Darstellung von Wismutylperchlorat 423.
Fiedler, H. Bestimmung des Unverseifbaren, der Polybromidzahl und der Hydroxylzahl von Fetten 236.
Fife, J. G. Bestimmung kleiner Mengen Silber in Gegenwart verschiedener anderer Metalle durch innere Elektrolyse 196.
Findeisen, O. Änderung der Schaltung des Abreißbogens 64.
Fink, F. siehe Kácl, K.
Fischer, Ph. und Straller, H. Bestimmung von Blei im Harn 460.
Fischer, W. und Nitsche, G. Colorimetrische Bestimmung von Derrisextrakten 439.
Fischer, Walter siehe Houben, J.
Fitter, H. R. Colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Wismut in Legierungen 269.
Fitzgibbon, M. Maßanalytische Bestimmung des Quecksilbers 199.
Floderer, I. siehe Schulek, E.
Florentin, M. D. Bestimmung von Coffein in coffeinfreiem Kaffee 153.
Florentino, N. siehe Sassi, A. V.
Flotow, E. Bestimmung von Harnstoff in Würzen 367.
Follet, D. H. Anwendung einer photometrischen Methode in der praktischen Spektrographie 59.
Forbes, E. C. und Beamish, F. E. Über Oberflächeneffekte der Platinmetalle auf Silberperlen 337.
Foschini, A. und Talenti, M. Über die Bestimmung des Formaldehyds. I. Mitteilung: Wasserstoffperoxydmethode 94.
Frank, C. siehe Fendler, G.
Freed, M. und Wynne, A. M. Bestimmung von Hydroxylgruppen in organischen Verbindungen 424.
Freidman, S. M. siehe Marenkow, J. A.
Fresenius, R. und Dick, W. Untersuchung von Wiesbadener Heilquellen auf ihren Gehalt an schwerem Wasser 221.
Freuler, A. siehe Treadwell, W. D.
Frey, C. N. siehe Schultz, A.
Fries, K. und Lindemann, H. Darstellung von Umbelliferonen 50.
Fuchs, L. Bestimmung des Süßwertes von Radix und Extractum liquiritiae 159.
Fuchs, W. Analyse von Kohlenaschen 10.
Fürth, O. und Herrmann, H. Farbreaktionen der Weinsäure, Citronensäure und Aconitsäure 144.
Funke, S. siehe Kaufmann, H. P.
Fuwa, K. Bestimmung des Kohlenstoffs in mit kohlenstoffhaltiger Substanz gefärbten Gläsern 78.

Gaebler, O. H. siehe Breh, F.
Gager, R. Nachweis von Extractum Belladonnae 299.
Gál, I. Titrimetrische Bestimmung von Vitamin C 296.
Galloway, A. S. und Read, J. Reagenzien für Aldehyde und Ketone 425.
Gangloff, A. Über die Fehlerquellen bei der Bestimmung der Viscosität mit Hilfe von Capillaren 79.
Ganguly, K. R. siehe Chatterji, D. N.
Gapanowitsch, J. Probeentnahmeverfahren für flüssigen Stahl zur Sauerstoffbestimmung 210.
Gaptschenko, M. W. und Scheinziss, O. G. Nachweis von Wismut 268.
Garard, Ira D., Minsky, A., Baker, H. und Pascale, Viola. Identifizierung von Roquefortkäse 155.
Gardner, W. H. siehe Silleck, Clarence F.
Garner, F. H. und Hardiman. Diagramme für den Viscositätsindex für kinematische Viscositäten 79.
Garratt, D. C. Bestimmung kleiner Strychninmengen in Gegenwart von Coffein 299.
Gasq. Colorimetrische Bestimmung von Trichloräthylen 302.
Gatterer, A. Projektionskomparator für die Spektralanalyse 58. — Spektralkohlen 66.

Geilmann, W. und Meyer-Hoissen, O. Analyse farbiger Gläser 79.
Geist, H. H. und Chandlee, G. C. Bestimmung von Zirkonium in Stählen mittels n-Propylarsinsäure 209.
Georgi, C. D. V. und Teik, G. L. Wertbestimmung von Derriswurzeln 436.
Gerlach, W. Stand der quantitativen Spektralanalyse im Jahre 1938 52.
Gerlach, W. und Rollwagen, W. Versuche zur chemischen Spektralanalyse 60.
Gerstner, F. siehe Kirschbaum, E.
Getz, C. A. siehe Smith, G. F.
Gillis, N. B. siehe Douglas, G. V.
Ginsberg, H. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid 385. — Siehe auch Holder, G.
Ginsburg, L. B. siehe Lurje, J. J.
Gisiger, L. Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration 17.
Glasunowa, S. siehe Milowidowa, A.
Gnedowski, A. S. Bestimmung des Sericingehaltes in der Coconhülle des Eichenspinners 236.
Goetz, A. und Gould, W. O. Bestimmung der Körnigkeit photographischer Emulsionen 240.
Goldman, F. H. Bestimmung von Quecksilber in Luft 303.
Goodloe, P. Bestimmung des Phosphors in Ölen 346.
Goudswaard, A. und Timmers, J. Ch. Colorimetrische Wertbestimmung von Derriswurzeln 437.
Gould, W. O. siehe Goetz, A.
Govaert, F. Bestimmung von Fluor in organischen Verbindungen 359.
Grau, R. Wachse, Harze, ätherische Öle und Fruchtäther 74.
Gray, Ph. P. und Stone, I. M. Bestimmung von Luft und Kohlendioxyd in Bier 156.
Green, A. G. siehe Coplans, M.
Grewe, H. siehe van Royen, H. J.
Griebel, C. Mikroskopische Untersuchung der ölliefernden Samen und Früchte 74.
Griffin, H. K. und Storch, H. H. Apparatur für genaue Plastizitätsmessungen bei hohen Temperaturen 239.
Grignard, V., Dupont, G. und Locquin, R. Traité de chimie organique. Band XIV. 72 [L].
Grigorjew, P. N. Beschleunigte Bestimmung von Calcium- und Magnesiumoxyd 273.
Groschuff, E. Über das Verbrennen des Molybdäntrisulfids zu Molybdäntrioxyd 43, 46.
Großfeld, J. siehe Bömer, A.; Juckenack, A.
Grünberg, A. A. und Pticyn, B. V. Titration des zweiwertigen Platins und des dreiwertigen Iridiums 337.
Grützner, R. siehe Houben, J.
Gstirner, F. Chemische Vitaminbestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium 76 [L].
Gubanow, P. Schnellbestimmung der Stärke in Grünmalz 434.
Guerbet, A. Jodbestimmung nach Carius 358.
Guha, B. C. siehe Sen-Gupta, P. N.
Guichard, M. Über die Bildung von Molybdänblau 34, 46.
Guillaumin, A. Über die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Kohlensäure 72.
Guillot, L. siehe Vizern.
Gussew, W. F. Titration von Arseniklösungen 341.

Hackspill, L. und Kieffer, A. P. Manometer zur Untersuchung der Zersetzung von Hydraten 274.
Hämmerle, W. siehe Mohler, H.
Halász, M. siehe Jendrassik, L.
Halden, W. Lipoide (Lipo-Vitamine) 74.
Hall, R. T. siehe Yoe, J. H.
Hamann, G. Bestimmung von Phenolen 426.
Hamill, W. H. und Alicino, J. A. Aufbewahrung von Kohlendioxyd aus Trockeneis für Dumas-Bestimmungen 348.
Handrek, H. Vakuumdichte Keramik-Metallverbindung 79.
Hardiman siehe Garner, F. H.
Harris, E. E. siehe Cohen, W. E.
Harris, Leslie J. Titrimetrische Bestimmung von Vitamin C 151.

Hartman, L. Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen 448.
Hasler, M. F. und Lindhurst, R. W. Verbesserungen des logarithmischen Sektors zur spektralanalytischen Intensitätsmessung 59.
Haslewood, G. A. D. Maßanalytische Bestimmung von Silberchlorid 335.
Haug, R. siehe Roßmann, E.
Hausen, H. und Schlatterer, R. Aussichten der Zerlegung von Gasgemischen durch Zentrifugieren 78.
Havekost siehe Drathen.
Haworth, W. N. und Machemer, H. Bestimmung des Molekulargewichtes von Oligosacchariden 432.
Hayman, D. F. Zur Behandlung und Wägung von Absorptionsröhrchen bei der Mikrobestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 351.
Heede, A. und Stensig, S. Jodometrische Bestimmung der Salicylsäure 322, 323.
Heinz, H. J. siehe Leithe, W.
van Hengel, E. siehe Thiel, A.
Henning, H. J. Kräuselungsmessungen an Zellwollen 375.
Herlemont, H. Bestimmung von Chlorspuren im Magnesium 212.
Herrmann, Dorothea. Bestimmung eines Schalenzusatzes in Kakao und Schokolade 152.
Herrmann, H. siehe Fürth, O.
Herzberg, W. Färbemethode für Textilfasern 376.
Hetzer, J. Bestimmung des Gebrauchswertes von Schaum-, Netz-, Wasch-, Reinigungs- und ähnlichen Mitteln 227.
Hibbard, P. L. Bestimmung kleiner Mengen Zink mit Dithizon 202.
Hibbert, Eva. Bestimmung von Titan nach der Methylenblaumethode 81. — Siehe auch Knecht, E.
Higasi, T. Über die Zusammensetzung des japanischen Reisweines 371.
Hinsberg, K. und Kiese, M. Bestimmung von sehr kleinen Mengen Arsen in biologischen Stoffen 462.
Hoar, T. P. Colorimetrische Bestimmung von Kupfer mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 135, 199.
Höltje, R. Trennung des Eisens vom Mangan durch Fällung als basisches Acetat 138.
Hoffman, W. S. Colorimetrische Bestimmung von Magnesium in biologischen Substanzen 457.
Holder, G. und Ginsberg, H. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid 385.
Holmes, F. T. Methode zur Trennung benachbarter Spektrallinien 58.
Holthöfer, H. Deutsche Gesetzgebung über Fetterzeugnisse 74.
Houben, J. Fortschritte der Heilstoffchemie. 2. Abteilung: Die Ergebnisse des wissenschaftlichen Schrifttums. III. Band: Die heterocyclischen Verbindungen mit Ring-Sauerstoff- und einem oder zwei Ring-Stickstoff-Atomen 157 [L].
Hoxton, L. G. und Mann, D. W. Vorrichtung zum unmittelbaren Ablesen von Wellenlängen 58.
Hsü, H. C. siehe Tang, Y. C.
Hübner, H. siehe Verzár, F.
Hughes, W. C., Wilson, H. N. und Bosanquet, C. H. Bestimmung von Naphthalin in Tetrahydronaphthalin 428.
Huhn, O. siehe Widenbauer, F.
Hunkár, B. Schneller Nachweis von Methylalkohol in geistigen Getränken 365.
Huntenburg, W. Chemie der organischen Kunststoffe 77 [L].
Husemann, E. siehe Staudinger, H.
Hynes, W. A. siehe Yanowski, L. K.
Ide, W. S. Erzeugung von Kohlendioxyd für das Mikro-Dumas-Verfahren 354.
I. G. Farbenindustrie A.-G. Bestimmung des Silbergehaltes in Fixierbädern 383.
Ilmenew, M. Bestimmung von Wasser in höheren Alkoholen 239.
Inouye, T. Über die Zunahme von Restkohlenstoff und Reststickstoff im Blut bei Blausäurevergiftung 298.
Internationale Kommission zum Studium der Fettstoffe. Methoden zur Fettanalyse 368.
Iosikova, V. M. siehe Deviatnin, V. A.
van Itallie, E. I. Bestimmung von Jod in organischen Verbindungen, die leicht Jod abspalten 358.

van Itallie, L. Nachweis chronischer Arsenvergiftungen 298.
Ito, K. siehe Suzuki, H.

Jackerott, K. A. und Reimers, F. Quantitative Bestimmung von Nicotinsäurediäthylamid und Phthalsäure-bis-diäthylamid 415.
Jackson, W. H. Jodometrische Bestimmung von Kupfer in Gegenwart von Blei 133.
Janco, L. siehe Demole, M.
Jander, W. Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum (mit Ausnahme der quantitativen Analyse) 67 [L].
Jarrell, T. D. siehe Veitch, F. P.
Jax, P. Brauchbarkeit der Leithe-Müller-Seren zur Refraktometrie der Milch 217.
Jegorow, A. D. siehe Peschkowa, W. M.
Jendrassik, L. und Dziobek, L. Bestimmung von Natrium in biologischen Substanzen 452.
Jendrassik, L. und Halász, M. Bestimmung von Natrium in biologischen Substanzen 453.
Jenny, E. siehe Fichter, F.
Jensen, K. A. Fluorescierende Indikatoren II 50.
Jensen, L. B. und Urbain, W. M. Nachweis von Blutfarbstoffen 275.
Jerschow, W. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit der Maische 433.
Jesser, H. und Thomae, E. Untersuchung von Marzipan und Persipan 147.
Jílek, A. V. und Koudela, G. Titration von Jodid in salpetersaurer Lösung mit QuecksilberII-nitrat und Diphenylcarbazid als Indikator 214.
Jolibois, P. und Bossuet, R. Anwendung des Funkens in der Spektralanalyse wäßriger Lösungen 56.
Jónás, J. siehe Szebellédy, L.
Jones, H. A. Bestimmung von Rotenon in Derris und Cubé 437. — Über das optische Drehungsvermögen von Derris- und Cubéwurzelextrakten 438.
Jones, H. D. siehe Wilins, W. E.
Juckenack, A., Bames, E., Bleyer, B. und Großfeld, J. Handbuch der Lebensmittelchemie, 4. Band. Fette und Öle 74 [L].
Jungmichel, G. Zur Alkoholbestimmung im Blut nach Widmark 303.
Juschkow, N. A. Colorimetrische Bestimmung von Schwefelschwarz 380.

Kácl, K. und Fink, F. Bewertung von Fleischbrühwürfeln 276.
Kägi, F. Mineralstoffanalyse der Milch 216.
Kaler, I. siehe Fertman, G.
Kallauner, O. und Matějka, J. Analyse feuerfester Tone 379.
Kalmykowa, N. W. siehe Vogelsohn, J. I.
Kaltschmitt, H. siehe Kuhn, R.
Kaminski, F. Bestimmung des Kalkgehaltes eines Thomasmehles 163.
Karrer, W. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) in biologischen Flüssigkeiten 290.
Karrer, W. und Kubli, U. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 290.
Kato, E. siehe Osumi, G.
Katz, S. A. und Arontschikowa, N. S. Elektrolytische Bestimmung von Kupfer in Kupfer-Arsenpräparaten 133.
Kaufmann, H. P. Bestimmung der Hydroxylzahl 280. — Walöl-Normung 281. — Über die Hexabromidzahl 281.
Kaufmann, H. P. und Funke, S. Viscosimetrie der Fette 369.
Kavanagh, F. Analyse von Alkydharzen 431.
Kawai, I. siehe Wada, A.
Kayser, H. Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente nach Wellenlängen geordnet. 2. Aufl. Neubearbeitet und herausgegeben von R. Ritschl 51 [L].
Kebrich, L. Schnellbestimmung von Eisen in titanhaltigen Erzen 211.
Keeser, E. siehe Houben, J.
Keil, A. siehe Seith, W.
Keimatsu, I. siehe Suzuki, H.
Kern, W. siehe Staudinger, H.
Kieffer, A. P. siehe Hackspill, L.
Kienitz, H. und Rombock, Lucia. Über eine Mikrobestimmung des Rhodiums mit Thionalid 241.

Kiese, M. siehe Hinsberg, K.

Kieser, K. Untersuchung von Kaliumbromid für photographische Zwecke 213.

Kinnersley, H. W. und Peters, R. A. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 289.

Kipping, F. S. und Doeuvre, J Über die organischen Siliciumverbindungen 73.

Kircher, H. Eisenspektren als Vergleichsspektren für die Nachweislinien anderer Elemente 58.

Kirk, P. L. und Bentley, G. T. Bestimmung von Eisen in einfachen und biologischen Medien 211.

Kirner, W. R. Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bei der Analyse von bituminösen Kohlen und Derivaten 352.

Kirschbaum, E. und Gerstner, F. Gleichgewichtskurven, Siede- und Taulinien von Äthylalkohol-Wassergemischen bei Unterdrucken 78.

Kissel, F. siehe Niklas, H.

Klemperer, K. siehe Pijoan, M.

Klinger, P. und Koch, W. Mikrobestimmung des Stickstoffs im Stahl 208.

Knecht, E. und Hibbert, Eva. Bestimmung von Titan nach der Methylenblaumethode 81.

Knigge, G. Bestimmung von Fett in Tyloseseifen 229.

Koch, W. siehe Klinger, P.

Koenig, E. W. Bestimmung von Ferrioxyd in der Feldspatanalyse 137.

Koepping, E. D. Bestimmung von Kupfer in Stahl 135.

Koerner, A. M. und Tuttle, C. Bestimmung der photographischen Dichte 384.

Kogan, A. I. und Stiepelman, S. D. Bestimmung der Citronensäure in Gegenwart einiger organischer Substanzen 146.

Kohl, F. siehe Niklas, H.

Konishi, K. und Tsuge, T. Spektrographische Bestimmung gewisser Elemente mit Lichtbogenanregung 66.

Korenman, I. M. Mikronachweis von Silber, Blei, Wismut, Kupfer, Zinn, Antimon, Nickel und Aluminium 127.

Korennowa, A. Gewichtsanalytische Schnellbestimmung der Fettsäuremengen in Seifen 230.

Korinfski, A. A. Bestimmung des hellroten Phosphors in rotem Phosphor 344.

Kosbahn, T. Verwendbarkeit des Einzelfunkens und des Wechselstrom-Abreißbogens für die quantitative Spektralanalyse 60.

Koschara, W. Photometrische Bestimmung von Vitamin B_2 (Lactoflavin) 295.

Kosstomarow, A. Bestimmung des Maltose- und Dextringehaltes der süßen Getreide-Kartoffelmaische 434.

Koudela, G. siehe Jílek, A. V.

Kovach, L. siehe Standen, G. W.

Krais, P. Apparat zur Faserprüfung 373.

Krassnowa, W. Analysengang der Kationen ohne Zuhilfenahme von Schwefelwasserstoff 121.

Kraus, E. Bestimmung des Schaumvermögens 80.

Kraus, R. Die „Verpuffung mit Natriumsuperoxyd" als einfaches analytisches Verfahren zur Bestimmung von Halogen, Schwefel und anderen Bestandteilen in organischen Stoffen 243.

Krenn, J. Bestimmung von Kupfer in Milch und Milchprodukten 216.

Křepelka, J. H. und Fanta, J. Bestimmung kleiner Mengen Arsen 341.

Kretchmar, Luella L. siehe Tartar, H. V.

Kriwenko, I. N. Bestimmung von Silicium allein und zusammen mit Graphit im Gußeisen 136.

Krogis, A. Colorimetrische Bestimmung von Carotin 288.

Krokowski, T. Über die Fällung des Zinns aus alkalischer Lösung mit Bromwasser 105.

Krüger, A. Über eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der an Alkali gebundenen Schwefelsäure 333.

Krüger, Deodata. Zur Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten. Die jodometrische Bestimmung der Salicylsäure 318.

Krupenio, N. S. Maßanalytische Schnellbestimmung von Nickel in Nickelerzen 338.

Krustinsons, J. Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen I. $CaC_2O_4 . H_2O$ 330. — Einfluß der Korngröße auf den Dissoziationsdruck fester Stoffe 330.

Kubli, U. Unterscheidung von Ersatzpräparaten des Vitamins C 297. — Siehe auch Karrer, W.

Kühnel Hagen, S. Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung 26.

Kuhn, R. und Brockmann, H. Bestimmung des Carotins 287.

Kuhn, R., Wagner-Jauregg, Th. und Kaltschmitt, H. Bestimmung von Vitamin B_2 (Lactoflavin) 292.

Kuhn, W. siehe Martin, H.

Kuhn, W. und Martin, H. Photochemische Trennung von Isotopen 305.

Kuhlberg, Leonid. Nachweis von Eisenspuren in Quecksilbersalzen 211.

Kuhlberg, L. M. Nachweis von Spuren eines der Anionen MnO_4', Cr_2O_4'', $Fe(CN)_6''$ und S_2O_8'' 125. — Nachweis von Spuren einiger oxydierender Kationen mit Tetramethyl-p-phenylendiamin 125.

Kulenok, M. I. und Dahlberg, G. A. Über den Schwefelwasserstoffgehalt in Fisch- und Fleischprodukten 275.

Kusmina, J. siehe Peregud, J.

Kusnetzow, W. I. Nachweis von Resorcin in Phenol 427.

Kutonen, Eeva siehe Ant-Wuorinen, Olli.

Lacourt, Alice. Quantitative organische Mikroanalyse durch Hydrierung 354.

Laguna, St. Spektroskopischer Nachweis von Kohlenoxyd in Leichen 302.

Lal, K. siehe Dunnicliff, H. B.

Lamel, H. siehe Leithe, W.; Scharrer, K.

Lampe, B. und Buse, K. Ausführung der Barbetschen Prüfung 435.

Lang, R. Mikrochemische, auf katalytischer Wirkung der Chromsäure beruhende Nachweise 128.

Lang, V. Über die Bereitung der Preglschen Jodlösung 432.

Laszt, L. siehe Verzár, F.

Lay, M. C. siehe Young, K. P.

Lederer, E. L. Apparat zur Schaumbestimmung 449.

Lee, M. F. siehe Churchill, H. V.

Lee, W. C. siehe Thomson, K. B.

Leilich, K. siehe Badum, E.

Leithe, W. Refraktometrische Bestimmung des Fettgehaltes in Ölsaaten 278. — Refraktometrische Fettbestimmung 279.

Leithe, W. und Heinz, H. J. Der Benzinpunkt als neue Kennzahl für Ricinusöl 276. — Refraktometrische Schnellbestimmung der Fettsäuren in Seifen und Waschpulver 280.

Leithe, W. und Lamel, H. Refraktometrische Bestimmung von Fett in Ölsaaten 278. — Refraktometrische Fettbestimmung 279. — Refraktometrische Bestimmung der Fettsäuren in Türkischrotölen 280.

Liebhafsky, H. A. Schnellanalyse für Zink-Natrium-Amalgam 205.

van Liempt, J. A. M. und van Uden, J. H. M. Nachweis von Thorium in Glühdrähten 234.

Lindemann, H. siehe Fries, K.

Lindemann, R. Emissionsspektrographische Bestimmung von Aluminium in Aschen biologischer Materialien 57.

Lindhurst, R. W. siehe Hasler, M. F.

Lindner, J. Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure 351.

Lintzel, W. Bestimmung von Eisen in der Haut 460.

Locquin, R. siehe Grignard, V.

Lodjanowa, R. Bestimmung der Acidität von Grünmalz 434.

Long, C. P. siehe Smither, F. W.

Lowe, C. S. siehe White, C. E.

Lüdtke, M. Bestimmung des Fasergehaltes von Bastfaserpflanzen 373.

Lunde, G. und Mathieson, E. Bestimmung von Zinn in organischem Material 357.

Lundegardh, H. Quantitative Spektralanalyse von Metallen mittels der Flamme und des Flammenfunkens 54.

Lurje, J. J. und Ginsburg, L. B. Bestimmung von Kupfer und Wismut in Blei-Zink-Erzen durch innere Elektrolyse 195.

Lurje, J. J. und Nekljutina, W. F. Schnellbestimmung von Zink in Kupfererzen und deren Verhüttungsprodukten 201. — Bestimmung von Zink in metallischem Cadmium 202.

Maaßen, G. siehe Thanheiser, G.

Macdonald, J. McL. siehe Clemo, G. R.

Machemer, H. siehe Haworth, W. N.

Mack, G. L. und Tressler, D. K. Bestimmung von Vitamin C in Gemüsen 150.

Magnus, A. und Teller, Fränze. Untersuchungen über Mischadsorption 78.

Mahr, C. Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids 91.

Mahr, C. und Ohle, Hertha. Anwendung des Thiocarbamids als Reduktionsmittel zur maßanalytischen Bestimmung oxydierender Stoffe 91. — Maßanalytische Bestimmung von Chlorat und Bromat 389. — Bestimmung von Chromat, Braunstein, Bleidioxyd und Perverbindungen mit Thiocarbamid 389.

Malinowski, M. S. Färbung der Phenole mit salpetriger Säure 426.

Maltby, J. G. Über Verunreinigungen in den Kohle- und Graphitelektroden 67.

Manil, M. Bestimmung der Borsäure in Düngemitteln 157.

Manini, Alice siehe Zappi, E. V.

Mankin, W. Analyse von Silber-Gold-Legierungen durch optische Spektralanalyse 337.

Mann, D. W. siehe Hoxton, L. G.

Mannich, C. Bestimmung von Morphin 160.

Mantovani, G. Nachweis von Kuhmilch in Ziegenmilch 219.

Marchlewski, L. siehe Dabrowski, J.

Marenkow, J. A., Blinder, I. I. und Freidman, S. M. Untersuchung von Cyanschlämmen 336.

Margolis, E. T. siehe Sandin, R. B.

Marjanović, V. siehe Njegovan, V.

Marks, H. P. und Spratt, A. Pregl-Absorptionsröhrchen für die Mikroverbrennung 360.

Marks, M. E. siehe Russell, W. W.

Martin, H. siehe Kuhn, W.

Martin, H., Oettinger, W. und Kuhn, W. Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor in Phosgen 305.

Martin, J. T. Untersuchung von Insektenvertilgungsmitteln 438. — Siehe auch Tattersfield, F.

Martini, A. Mikrochemische Reaktionen des Mercuro-Ions 339.

Martini, G. siehe Saccardi, P.

Matějka, J. siehe Kallauner, O.

Mathieson, E. siehe Lunde, G.

Matthes, H. Nachweis von Methylalkohol als Formaldehyd 158.

Matthews, J. W. siehe Briscoe, H. V. A.

Maurice, G. siehe Pien, J.

Mayer, R. M. und Berg, R. Analyse von Mischungen von Adrenalin mit Novocain, Tutocain und Percain 300.

Mayr, C. und Prodinger, W. α-Nitro-β-naphthol als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium 334.

Megrdichian, G. A. siehe Baril, O. L.

Meijer, T. M. Colorimetrische Bestimmung von Derrisextrakten 439.

Mendlik, F. Über den Beha-Feuchtigkeitsmesser 384.

Mettler, C. siehe Einhorn, A.

ter Meulen, H. Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in organischen Verbindungen 358.

Meyer, Walter. Bestimmung des Formaldehyds 95. — Nachweis von Methylalkohol und Isopropylalkohol in pharmazeutischen Zubereitungen 158.

Meyer, W. R. und Daniels, D. D. Analyse von Zink- und Cadmiumbädern 205.

Meyer-Hoissen, O. siehe Geilmann, W.

Meylan, L. siehe Piccard, A.

Migliaro, J. C. siehe Sassi, A. V.

Miller, C. F. Bestimmung von Fluor mit Benzidin 343.

Milner, R. T. und Sherman, Mildred S. Mikrobestimmung des Stickstoffs nach Dumas 353. — Vorrichtung zum Trocknen und zur Analyse von hygroskopischen Substanzen 361.

Milowidowa, A. und Glasunowa, S. Fehlerquellen bei der Bestimmung von Phosphor in Gußeisen und Stählen 346.
Mine, Y. siehe Akiyama, T.
Minsky, A. siehe Garard, Ira D.
Mitchell, R. L. Spektrographische Bodenanalysen 57.
Mitchell, R. L. und Robertson, I. M. Über die Wirkung von Aluminium auf die Flammenspektren der Erdalkalien 57.
Mnatzakanjan, R. siehe Arutjunjan, S.
Mohler, H. und Hämmerle, W. Unterscheidung des Weinessigs von Verfälschungen 222. — Über die Merkmale von Kirschwassern aus gezuckerten Maischen 364.
Mohr, W. und Baur, K. Beziehungen zwischen Trockenmasse, Säuregrad und Acidität von Rohcasein 220.
Moll, F. Feuchtigkeitsmesser für Holz 235.
Moltschanow, S. P. Bestimmung von Aluminium in Legierungen nach elektrolytischer Abscheidung der Begleitmetalle 70.
Moreau, L. Schätzung des Gasgehaltes einer Aluminiumschmelze 72.
Moros, K. N. Bestimmung von Phosphor in Gußeisen 423.
Morris, H. J. und Calvery, H. O. Bestimmung von Arsen in biologischen Stoffen 461.
Mosca, G. siehe Waser, E.
Moyer, H. V. siehe Caldwell, J. R.
Müller, Hellmut. Diacetylreaktion 430.
Münchberg, F. und Narbutas, J. Refraktometrie der Milch 217.
Muha, K. siehe Schmidt, E.
Murphy, R. K. siehe Dwyer, F. P.
Musatti, I. und Ziliani, G. Bestimmung des Sauerstoffs in Stählen 210.

McNabb, W. M. siehe Bloom, A.; Reber, L. A.
Naiman, B. Nachweis von Wismut 268. — Reaktion auf Aneurin und Thiazole 292.
Nandi, B. K. Farbreagens auf Chromate und Bichromate 140.
Nanji, H. R. siehe Edwards, F. W.
Napoli, I. Bestimmung von Phosphorsäureanhydrid in Nahrungsmitteln 151.
Narbutas, J. siehe Münchberg, F.
Nekljutina, W. F. siehe Lurje, J. J.
Neuberger, A. Pipettapparat zur Ausführung von Schlämmanalysen 378.
Neugebauer, W. Über den Blutalkoholnachweis nach Widmark 303.
Neumann, B. und van Ahlen, A. Analyse von Kohlenaschen 10.
Newman, F. S. J. siehe Trembath, R. N.
Nichols, J. R. Bestimmung von Morphin 160.
Niezoldi, O. Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie, 2. Aufl. 68 [L].
Nijveld, W. J. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A 286.
Niklas, H., Ader, F., Czibulka, F., Kissel, F. und Kohl, F. Düngung und Düngemittel. Bd. IV der Literatursammlung aus dem Gebiete der Agrikulturchemie 78 [L].
Nitsche, G. siehe Fischer, W.
Njegovan, V. und Marjanović, V. Über quantitative Fällungen bei extremen Konzentrationen VI 109.
Noddack, Ida und Noddack, W. Häufigkeit der chemischen Elemente 10.
Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
Nowosselowa, A. W. und Worobjewa, O. I. Bestimmung von Beryllium in komplexen Fluoriden 270.
Noyons, E. C. H. J. Nachweis von Vitamin C 295.
Nutter-Smith. Bestimmung der freien Essigsäure in Acetylsalicylsäure 320.

Oettinger, W. siehe Martin, H.
Ogrinš, Br. siehe Straumanis, M.
Ohle, Hertha siehe Mahr, C.
Okáč, A. siehe Dubský, J. V.
Oldham, J. W. H. Bestimmung von aliphatischen Nitraten durch Titration 73.
Oliver, F. J. Spektrographische Untersuchung von legiertem Gußeisen und Stahl 136.

Orla-Jensen. Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in der Milchwirtschaft 216.
Orlik, W. Bemerkung zu der Arbeit von S. Kühnel Hagen: Über die jodometrische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung 332.
Ostroumow, E. A. Bestimmung von Uran, Vanadin und Eisen 141. — Über die Trennung des Zinks von Kobalt, Nickel und Mangan mit Schwefelwasserstoff und über die Nachfällung des Zinks bei der Fällung mit Anthranilsäure 204.
Osumi, G. und Kato, E. Instrumente zur Faserprüfung 373.
Otwagin, N. N. Bestimmung der Feuchtigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd 235.
Owens, J. S. siehe Duffendack, O. S.

Pannwitz. Über die Verwechslung von Stengelgehalt und Rippengehalt in Tee 154.
Panschina-Trufanowa, I. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 290.
Pantschenko, G. A. Bestimmung von Titan, Molybdän, Vanadin und Uran neben Eisen 140.
Paolini, V. Acetylsalicylsäure 319.
Parfitt, E. H. Nachweis und Bestimmung des Pasteurisierungseffektes der Milch 218.
Pascale, Viola siehe Garard, Ira D.
Paul, A. E. Charakterisierung von Acetylsalicylsäure-Präparaten 318.
Peper, J. Ph. und ten Bruggencate, A. Bestimmung der Wasserdichtheit von Geweben 374.
Peregud, J. und Kusmina, J. Bestimmung von Quecksilber im Speichel 460.
Perkins, A. E. Bestimmung von Ammoniak und Harnstoff in Milch 214.
Perlman, J. L. Colorimetrische Bestimmung von Blei in Ahornsirup 225.
Péronnet, M. und Truhaut, R. Bestimmung von Benzoldampf in Luft 146.
Peschkowa, W. M. und Jegorow, A. D. Bestimmung kleiner Mengen Eisen in Phosphaten 210.
Peters, R. A. siehe Kinnersley, H. W.
Peters, F. P. Bestimmung des Eisens in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisenlegierungen 210.
Peters, K. und Deutschländer, E. Bestimmung von Chlorat mit arseniger Säure 390.
Petersen, A. Schreibender elektrochemischer Sauerstoffmesser 236.
Pfankuch, E. siehe Houben, J.
Pfeiffer, H. siehe Einhorn, A.
Pfeilsticker, K. Abreißbogen-Stativ 62.
Pflug, H. siehe Houben, J.
Piccard, A. und Meylan, L. Identifizierung von Carbonylverbindungen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 144.
Pien, J. Über die elektrische Entsäuerung der Milch 216.
Pien, J. und Maurice, G. Änderung in der Zusammensetzung von Käse während der Aufbewahrung 220.
Pigeaud, Marie-Louise siehe Cheftel, H.
Pigott, E. C. Bestimmung von Mangan in Spezialgußeisen nach dem Natriumwismutatverfahren 137.
Pijoan, M. und Klemperer, K. Bestimmung von Vitamin C im Blut 297.
Pilati, L. Chemisch-toxikologischer Nachweis von Thymol 304.
Pinsl, H. Photometrische Bestimmung von Eisen, Mangan und Kupfer in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 71.
Pinte, J. siehe Toussaint, R.
Pleschkowa, S. und Chernitschkina, A. Trennung des Lehms von Seifen 232.
Plum, K. Bestimmung kleinster Mengen Strychnin 298.
Policard, A. A. siehe Ferrand, M.
Posega, R. Zusammensetzung und Beurteilung von Suppenpräparaten 367.
Posharitzki, K. Bestimmung des Goldgehaltes in Erzen 336.
Price, W. V. siehe Spicer, D. W.
Pritzker, J. Bestimmung von Acetylmethylcarbinol 150.
Prodinger, W. Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. Die chemische Analyse, Band 37. 2. Aufl. 68 [L]. — Siehe auch Mayr, C.
Pticyn, B. V. siehe Grünberg, A. A.

Puddington, Ira E. und Snell, J. F. Analyse von Ahornprodukten 224.
Pyne, G. T. und Ryan, J. J. Molekular-Konstante für saure Milch 219.

Raab, A. Anwendung von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium 209.
Raby, E. C. siehe Bartholomew, E. T.
Rachele, J. R. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
Racicot, Ph. A. und Ferguson, C. S. Nachweis von pflanzlichem Gummi in Milchprodukten 219.
Radley, J. A. Fluorescenznachweise in der Textiluntersuchung 156.
Raffaelli, D. Mercurimetrische Bestimmung des Chlors in der Milch 218.
Raikow, P. N. Weitere Beobachtungen über die Prüfung des Honigs auf Stärkesirup nach der „Essigsäure-Methode" 100.
Ram, S. siehe Bose, P. K.
Randa, E. Bestimmung von Glycerin in Seifen und Unterlaugen 231.
Randall, D. L. Molybdäntitration 82.
Raschig, F. Bestimmung von m-Kresol 428.
Rasskin, L. D. Bestimmung von Zink mit Oxychinolin in Nichteisenlegierungen 201.
Rathje, W. Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420.
Ratschewski, F. A. Bestimmung von Carotin und Vitamin A in biologischen Flüssigkeiten 288.
Read, J. siehe Clark, J.; Galloway, A. S.
Reber, L. A. und McNabb, W. M. Maßanalytische Bestimmung von Bromid und Chlorid 213.
Reed, R. A. Methylenblau als Reagens auf vierwertiges Cer 126.
Reimers, F. siehe Jackerott, K. A.
Remy-Genneté, P. Nachweis des Magnesiums im Gang der qualitativen Analyse 123.
Rewald, B. Bestimmung des Lipoidgehaltes 278.
Reynolds, J. E. und Werner, E. A. Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids 92.
Richter, M. Über die Entwicklung der Farbmessung 379.
Riesenfeld, H. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl. 68 [L].
Ripan-Tilici, Raluca. Neue konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure mit Silber-Ion 47. — Argentometrische Titration von seleniger Säure 326.
Ritschl, R. siehe Kayser, H.
Ritsert, K. Bestimmung von Vitamin A 286. — Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) in Harn 291.
Roach, W. A. Über Verunreinigungen in den Kohle- und Graphitelektroden 66.
Robertson, I. M. siehe Mitchell, R. L.
Roebling, W. siehe Berg, Richard.
Roeder, G. Automatische Pipette 220.
Roegiers, M. Diagramm zur Bestimmung des Viscositätsindex 79.
Roelen, Lieselotte. Colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsulfid in Aluminium, Tonerde, Tonerde-Hydrat und Aluminat-Laugen 385.
Rogers, H. D. und Calamari, J. D. Farbreaktion für Rotenon 439.
Rogers, H. E. siehe Smith, J. W.
Rohner, F. Spektralanalyse goldhaltiger Substanzen 58.
Rollwagen, W. siehe Gerlach, W.
Rombock, Lucia siehe Kienitz, H.
Rosenthaler, L. Nachweis von Bromid in Chloriden 213.
Rossbach, R. Fällung von Zirkon als Jodat 254.
Roßmann, E. Fluorescenzanalyse von Anstrichstoffen 383.
Roßmann, E. und Haug, R. Bestimmung des Flammpunktes von Lösungsmitteln in Lacken 382.
Rost, B. siehe Brintzinger, H.
Rowland, S. J. Über die Fällung der Proteine in Milch 218. — Über die Proteinverteilung in normaler und anormaler Milch 219.
Rowley, R. J. und Churchill, H. V. Maßanalytische Bestimmung von Fluor 343.
van Royen, H. J. und Grewe, H. Gerät zur Schnellbestimmung von Kohlenstoff in Stahl und Roheisen 207. — Bestimmung von Zirkon als Phosphat 253.
Rózsa, P. siehe Schulek, E.
Ruff, O. und Thomas, F. Trennung von Niob und Tantal 6.

Ruscheweyh siehe Drathen.
Russanewitsch, N. F. Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse von Schweißnähten 234. — Elementaranalyse der Mineralbrennstoffe und der organischen Stoffe 348.
Russanow, A. K. Quantitative Analyse von Lösungen mittels der visuellen spektroskopischen Methode 57.
Russell, W. W. und Marks, M. E. Direkte Bestimmung von Sauerstoff in schwefelhaltigen organischen Verbindungen 348.
Ruthardt, K. Universal-Vergleichssubstanz für die Spektralanalyse 61.
Ryan, J. J. siehe Pyne, G. T.

Sabalitschka, Th. Nachweis und colorimetrische Bestimmung von p-Oxybenzoesäureestern in Lebensmitteln 154.
Saccardi, P. und Martini, G. Empfindlicher Nachweis des Selens 126.
Saechtling, Hj. siehe Zocher, H.
Sagortschew, B. Über das thermische Verhalten einiger für die analytische Praxis wichtiger Verbindungen 330.
Sahyun, M. und Felkamp, R. F. Bestimmung von Zink in biologischen Substanzen 460.
Sallans, H. R. siehe Anderson, J. A.
Sanchez, J. A. Halbmikrobestimmung des Kohlenstoffs in organischen Verbindungen 350.
Šandera, K. und Sommer, E. Rasche Bestimmung von Schwefelsäure und Salzsäure nebeneinander mittels konduktometrischer Neutralisationsanalyse 265.
Sandin, R. B. und Margolis, E. T. Bestimmung von Quecksilber in jodhaltigen organischen Quecksilberverbindungen 356.
Sassi, A. V., Florentino, N. und Migliaro, J. C. Bestimmung von Alkohol in Essig 150.
Sauer, E. und Burck, W. Bestimmung der Lösungsgeschwindigkeit von Seifen 451.
Sauerbrei, E. und Scheruhn, W. Bestimmung der Gasausbeute von Calciumcarbid 240.
Sawjalow, I. P. Fehlerquellen bei der Phosphorbestimmung 346.
Scharer, H. Kontrolle der Pasteurisierung der Milch 218.
Scharrer, K. und Lamel, H. Ursachen der Analysenunterschiede zwischen der refraktometrischen und der gravimetrischen Bestimmungsmethode für Fette 369.
Scheinziss, O. G. siehe Gaptschenko, M. W.
Schemjakin, F. M. und Wolkowa, W. A. Farbreaktionen seltener Erden mit Alkaloiden und Polyphenolen 270.
Scheruhn, W. siehe Sauerbrei, E.
Schirmer, H. siehe Wagner, H.
Schlatterer, R. siehe Hausen, H.
Schlegel, H. Zur Bestimmung kleinster Mengen Eisen in Kieselsäuren mit Hilfe der Spektralanalyse 57.
Schlötzer, A. siehe v. Euler, H.
Schmalfuß, H. Bestimmung des Molekulargewichts von Lipoiden 278.
Schmid, Rudolf. Bestimmung von Eisen in der Haut 459.
Schmidt, A. Kennzahlen des Weinessigs 149.
Schmidt, E. und Muha, K. Beurteilung von mindergrädigem Essig 223.
Schmidtsche Heißdampfgesellschaft m. b. H. Nachweis und Bestimmung des Salzgehaltes im Kesseldampf 236.
Schmitt, Frida siehe Taeger, H.
Schnaidermann, S. J. siehe Tananajew, N. A.
Schneider, E. und Widmann, E. Bestimmung von Carotin und Vitamin A in biologischen Flüssigkeiten 288.
Schönlebe, H. Histochemischer Nachweis von Blei im Magen-Darm-Kanal 302.
Schtschekin, W. Anwendung der aktiven Amalgamierung zur Analyse von Platin-Goldschlichen 336.
Schubert, R. Adsorption und Adsorptionswärme von Ammoniak an Kieselsäure-Gel in Abhängigkeit von Druck und Temperatur 78.
Schückle, H. Einfluß des Obstgenusses auf den Alkoholgehalt des Blutes 304.
Schulek, E. und Floderer, I. Colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart von

Aluminium, Mangan, Zink, Quecksilber, Kupfer, Phosphorsäure bzw. von organischen Substanzen, mit besonderer Berücksichtigung der Arzneipräparate 176.

Schulek, E. und Rózsa, P. Äthylalkoholbestimmung nach vorangehender Reinigung der Alkoholdämpfe durch Adsorption 400.

Schultz, A., Atkin, L. und Frey, C. N. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 291.

Schultz, J. siehe Christman, A. A.

Schupinskaja, M. siehe Wanscheidt, A.

Schuster, F. Analyse von Kohlenaschen 10.

Schwarz, P. Apparat zur Bestimmung der Schaumfähigkeit 80.

Scott, G. H. siehe Williams, P. S.

Scott, M. siehe Thompson, S. O.

Seaber, W. M. Bestimmung von Rotenon 440.

Seath, J. und Beamish, F. E. Bestimmung von Gold in Gegenwart von Tellur und Selen mit Hydrochinon 198.

Seifensieder-Zeitung. Bestimmung des Fettsäuregehaltes in Seifen 448. — Schaumbestimmung in Waschmitteln 449.

Seifert, V. siehe Barkovic, D.

Seith, W. Stand der quantitativen Spektralanalyse im Jahre 1937 52.

Seith, W. und Keil, A. Spektralanalytische Bestimmung sehr kleiner Mengen eines Elementes 58.

Selenetzky, B. P. Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisenlegierungen 209.

Sen-Gupta, P. N. und Guha, B. C. Bestimmung des gesamten Gehaltes an Vitamin C in Lebensmitteln 150.

Servantie, L. Identifizierung von Urinflecken 302.

Sheely, M. L. siehe Smither, F. W.

Sherman, Mildred S. siehe Milner, R. T.

Silberstein, L. siehe Bertrand, G.

Silleck, Clarence F. und Gardner, W. H. Prüfung von Weichmachungsmitteln 383.

Simon, A. Schnelle organische Elementaranalyse 347.

Simon, A. und Fehér, F. Projektionsapparat zur Ausmessung sehr schwacher diffuser Spektrallinien 58.

Simon, W. Bestimmung von Eisen und Kupfer in Leim 234.

Skibina, J. M. Bestimmung der Kornzusammensetzung von keramischen Stoffen 378.

Smith, G. F. und Getz, C. A. Bestimmung von Chrom in Ferrochrom 139.

Smith, G. Stanley. Jodometrische Bestimmung von Alkali 342.

Smith, J. W. und Rogers, H. E. Organische Reagenzien zur Erkennung einiger Metalle 127.

Smither, F. W., Divine, R. E., Long, C. P., Sheely, M. L., Trevithick, H. P. und Walker, P. H. Bestimmung der als Alkalisilicat vorhandenen Kieselsäure in Seifen 228.

Smorodinzew, I. A. und Adowzew, A. N. Bestimmung der Qualität von Fleisch und Fleischprodukten 275.

Sneil, J. F. siehe Puddington, Ira E.

Soljanikowa-Nikolskaja, V. Jodometrische Bestimmung von Vitamin A 286.

Solotuchin, W. K. Bestimmung von Calciumsulfat im Gips 272.

Sommer, E. siehe Šandera, K.

Sousa, D. de A. Chemische Analysenmethoden für insektentötende und pilzzerstörende Mittel 445.

Spasskij, N. Bestimmung der Fettsäure in gefüllten Seifen 232. — Schnellbestimmung des Wassergehaltes in Seifen und anderen organischen Stoffen 446.

Spengler, W. Phosphorsäurebestimmung, in Thomasmehl 161; in Superphosphat 169.

Spicer, D. W. und Price, W. V. Nachweis von Fremdstoffen in Käse 220.

Spitzer, L. Bestimmung des Quecksilbers mit Ameisensäure 339.

Spratt, A. siehe Marks, H. P.

Sprumont, G. Bewertung der vereinfachten Molekular-Konstante der Milch 218.

Ssinjawin, T. und Wosslotzki, G. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Grünmalz 433.

Ssolnzew, A. I. Bestimmung des Gesamtstickstoffs, des Rohfettes und der Rohcellulose 236.

Ssotonin, K. Schnellbestimmung der Stärke 434.

Standen, G. W. und Kovach, L. Reinigungsverfahren für Graphitelektroden 66.

Starkenstein, E. und Weden, H. Bestimmung von Eisen in der Haut 459.

Stassewitsch, N. N. und Bastandshian, A. K. Bestimmung von Wasser in Solidul-Zwischenprodukten 384.

Staudinger, H. Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. 3. Aufl. Mitbearbeitet von W. Kern 72 [L].

Staudinger, H. und Husemann, E. Bestimmung des Molekulargewichts von Polysacchariden 432.

Steger, W. Bestimmung des Widerstandes keramischer Erzeugnisse gegen Temperaturwechsel 377.

Steinhäuser, K. Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium 71.

Stempfel, E. Manometer zur Untersuchung der Zersetzung von Hydraten 274.

Stensig, S. siehe Heede, A.

Stepanjan, S. Analysenvorschrift für ein Gemisch von Kupferchlorür, Kupferchlorid und freier Säure bei gleichzeitiger Anwesenheit von organischen Substanzen 132.

Stiepelman, S. D. siehe Kogan, A. I.

Stoldt, W. Untersuchung von Speiseeis 149.

Stone, I. M. siehe Gray, Ph. P.

Stoppel, A. E. siehe Brinton, P. H. M. P.

Storch, H. H. siehe Griffin, H. K.

Strafford, N. und Wyatt, P. F. Colorimetrische Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber in organischem Material 355.

Straller, H. siehe Fischer, Ph.

Straub, H. siehe Houben, J.

Straub, W. und v. Bergmann, F. Wertbestimmung von Folia Sennae 160.

Straumanis, M. und Ogrinš, Br. Zur gravimetrischen Bestimmung des Molybdäns als Molybdäntrioxyd 50.

Strauss, Margret B. Bestimmung von Kalium in biologischen Substanzen 454.

Strishewski, I. I. Bestimmung, von Kupfer im Acetylenkupfer 133; von Silber mit Acetylen 335.

Stubbs, J. R. siehe Elsdon, G. D.

Sundberg, Th. Prüfung von Safran auf Zuckerzusatz 151.

Suzuki, H., Keimatsu, I. und Ito, K. Acetylsalicylsäure 319, 320.

Suzuki, T. siehe Ueno, S.

Swerewa, J. siehe Weissman, S.

Szalkowski, C. R. siehe Beal, G. D.

Szebellédy, L. und Jónás, J. Nachweis von Nitrat und Nitrit mit Hilfe von Rubrophen 124.

Taeger, H. siehe Behrens, B.

Taeger, H. und Schmitt, Frida. Bestimmung von Blei mit Dithizon 461.

Tal, E. M. siehe Fainberg, S. J.

Talenti, M. siehe Foschini, A.

Tananajew, N. A. und Schnaidermann, S. J. Anwendung des pH-Wertes zur Auffindung einiger Kationen der zweiten bis fünften Gruppe des periodischen Systems 129.

Tang, N. K. siehe Willard, H. H.

Tang, Y. C., Yen, W. H. und Hsü, H. C. Bestimmung der Rohfaser bzw. Cellulose in Lebens- und Futtermitteln 148.

Tarassjuk, S. Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit von Malz 433.

Tarassowa, K. G. siehe Alexejewski, J. W.

Tartar, H. V., Colman, Isabel S. und Kretchmar, Luella L. Bestimmung von primärem Calciumphosphat in Gemischen von Calciumorthophosphaten 345.

Tattersfield, F. Über Insektenvertilgungsmittel 436.

Tattersfield, F. und Martin, J. T. Über die spezifische Drehung des Rotenons 444.

Teik, G. L. siehe Georgi, C. D. V.

Teller, Fränze siehe Magnus, A.

Tellmann, E. Untersuchung der Refraktion des Bleiserums der Milch 215.

Terrier, J. Bestimmung, des Eigehaltes in Eierteigwaren 155; von Stärke in Spinatkonserven 223.

Thanheiser, G. und Brauns, E. Vakuumofen zur Sauerstoffbestimmung in Stahl 205.

Thanheiser, G. und Maaßen, G. Polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen 205.

Theis, K. siehe Enders, C.

Thiel, A. und van Hengel, E. Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen mit α, α'-Dipyridyl 177.

Thilo, E. Analyse von Kohlenaschen 10.

Thomae, E. siehe Jesser, H.

Thomas. Untersuchungen über den Viscositätsindex 80.

Thomas, F. siehe Ruff, O.

Thompson, S. O., Beamish, F. E. und Scott, M. Bestimmung von Gold, Platin und Platinmetallen 337.

Thomson, K. B. siehe Duffendack, O. S.

Thomson, K. B. und Lee, W. C. Spektrographische Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in biologischen Substanzen 456.

Thrun, W. E. Nachweis des Aluminiums 69.

Timm, F. Histochemischer Nachweis von Blei 302.

Timmers, J. Ch. siehe Goudswaard, A.

Tonegutti, M. und Brandimarte, E. Untersuchung moderner Pulver und von Centralit 239.

Torrance, S. Elektrolytische Analyse von Weiß- und Gelbmetallegierungen 197. — Elektrolytische Bestimmung von Arsen 340.

Toussaint, R. und Pinte, J. Bestimmung der Lichtechtheit von Farben 284.

Trautz, O. R. Mikrobestimmung von Stickstoff nach Dumas 353.

Treadwell, W. D., Freuler, A. und Weber, A. Titrimetrische Bestimmung des Niobs 86.

Trembath, R. N. und Newman, F. S. J. Anwendung der Phosphataseprobe bei Milch 219.

Tressler, D. K. siehe Mack, G. L.

Trevithick, H. P. siehe Smither, F. W.

Troitzky, G. V. Colorimetrische Bestimmung von Vitamin A 287.

Trtílek, J. Bestimmung von Bromid mit Quecksilber II-nitrat 214.

Truhaut, R. siehe Péronnet, M.

Truszkowski, R. und Zwemer, R. L. Bestimmung von Kalium in biologischen Substanzen 454, 455.

Tschirch, E. Titerstellung von Thiosulfatlösung mit Kaliumdichromat 324.

Tseng, C.-L. Nachweis von Phosphor, Arsen und Antimon 363.

Tseng, C.-L. und Wang, L. Bestimmung von Wismut in organischen Verbindungen 269.

Tsuge, T. siehe Konishi, K.

Turnau, R. Zusammenstellung der in der Milchanalyse verwendeten Sera 215.

Tuttle, C. siehe Koerner, A. M.

van Uden, J. H. M. siehe van Liempt, J. A. M.

Ueno, S. und Suzuki, T. Bestimmung von Resorcin durch Nitrosieren 428.

Ullrich, Fr. Über die Bestimmung des Schwefels in titanhaltigen Kohlenaschen. Beitrag zur Bariumsulfatfällung in Gegenwart von Titansalzen 10.

Ulrich, W. siehe Houben, J.

Urbain, W. M. siehe Jensen, L. B.

Utz, F. Acetylsalicylsäure 319, 320.

Valencien, Ch. und Deshusses, J. Bestimmung des Sorbits in Diabetikerschokolade 153. — Nachweis von Verunreinigungen im Trinkwasser 221.

Vaubel, R. Über den Schädlingsbefall im Lebensmittelhandel 77.

Veitch, F. P. und Jarrell, T. D. Bestimmung der Wasserdichtheit von Geweben 374.

Velculescu, A. I. und Cornea, Jeanette. Nachweis des Chlor-Ions 212.

Verein Deutscher Ingenieure. Verfahrenstechnik. Folge 1939. Nr. 1 und 2 78 [L].

Verzár, F., Hübner, H. und Laszt, L. Bestimmung von Vitamin B_2 (Lactoflavin) 292.

Vilensky, M. B. Analyse von Kalk-Natronglas 378.
Vizern und Guillot, L. Bestimmung der Polybromidzahl 368.
Vogel, H. Die Technik der Bierhefe-Verwertung 75 [L].
Vogelsohn, J. I. und Kalmykowa, N. W. Chemische Kontrolle des schwefelsauren Zinkbades und des alkalischen Zinnbades 238.

de Waal, H. siehe Bertrand, G.
Wada, A. und Kawai, I. Bestimmung von m-Kresol 428.
Waddington, A. G. siehe Brook, G. B.
Wagner, H. und Schirmer, H. Nachweis der für Lacke verwendeten Kunstharze 380.
Wagner-Jauregg, Th. siehe Kuhn, R.
Walden, G. H. siehe Birnbaum, N.
Walker, P. H. siehe Smither, F. W.
Wang, L. siehe Tseng, C.-L.
Wanscheidt, A. und Schupinskaja, M. Anwendung von Halbmikromethoden in der Elementaranalyse 350.
Warburg, O. und Christian, W. Über Vitamin B_2 (Lactoflavin) aus Hefe 294.
Warner, J. N. Bestimmung der bakteriologischen Qualität von pasteurisierter Milch, Rahm oder Speiseeis 218.
Warren, F. L. Gravimetrische Bestimmung der Salicylsäure als Lautemannsches Rot 322.
Waser, E. und Mosca, G. Über die Aromastoffe der Kirschenmaische 364.
Wassilew, B. A. Prüfung von Fleisch auf Frischheit 275.
Wassiljew, K. A. und Faktorowitsch, B. A. Schnellbestimmung der Kieselsäure in Tonerde 342.
Webb, D. A. Über Verunreinigungen in den Kohle- und Graphitelektroden 66.
Weber, A. siehe Treadwell, W. D.
Weden, H. siehe Starkenstein, E.
Weissman, S. und Swerewa, J. Bestimmung der Gesamtmenge an schwefliger Säure in Nahrungsmitteln 148.
Weitzman, M. A. siehe Eiderman, M. M.
Wendt, H. Bestimmung von Carotin und Vitamin A 288.
Werner, E. A. Maßanalytische Bestimmung des Thiocarbamids 92. — Siehe auch Reynolds, J. E.
Whale, W. Maßanalytische Jodid-Methode zur Bestimmung der Stärke 370.
White, C. E. und Lowe, C. S. Fluorescenznachweis des Aluminiums 69.
Wichmann, H. J. siehe Dahle, D.
Widenbauer, F., Huhn, O. und Becker, G. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 291.
Widmann, E. siehe Schneider, E.
Wiley, F. H. siehe Duffendack, O. S.
Wilhelm, H. A. Anwendung des logarithmischen Sektors in der Spektrographie 59.
Wilins, W. E. und Jones, H. D. Bestimmung von Kalium in biologischen Substanzen 454.
Willard, H. H. und Tang, N. K. Fällung des Aluminiums mit Harnstoff 69.
Willems, F. Bestimmung geringer Kohlenstoffgehalte in Stahl 208.
Williams, K. A. siehe Bolton, E. R.
Williams, P. S. und Scott, G. H. Elektrodenanordnung für Funkenspektrographie 65.
Willstaedt, H. Bestimmung von Vitamin B_1 (Aneurin) 156.
Wilson, H. N. siehe Hughes, W. C.
Winchester, R. und Yntema, L. F. Quantitative elektrolytische Abscheidung von Zink aus citronensaurer Lösung 200.
Winterstein, Chr. Die maßanalytische Bestimmung des Titans in seinen Erzen und im Ferrotitan 81.
Wirtz, H. Über die Trennung von Tantal und Niob 6.
Wogrinz, A. Über die Silberprobe nach Gay-Lussac 335.
Wolf, M. G. Bestimmung der alkalischen Erden 273.
Wolff, H. siehe Fajans, K.
Wolkowa, W. A. siehe Schemjakin, F. M.
Woog, P. Bestimmung der Oxysäuren 369.

Worobjewa, O. I. siehe Nowosselowa, A. W.
Worsley, R. R. Le G. Bestimmung von Rotenon 442. — Bewertung von Derris- und Munduleawurzeln 445.
Wosslotzki, G. siehe Ssinjawin, T.
Wrede, K. Untersuchung von Speiseeis 149.
Wyatt, P. F. siehe Strafford, N.
Wynne, A. M. siehe Freed, M.

Yanowski, L. K. und Hynes, W. A. Mikronachweis einiger Anionen mit Hilfe von Chloropentaminkobalt^{III}-chlorid oder Purpureokobalt^{III}-chlorid 130.
Yen, W. H. siehe Tang, Y. C.
Yntema, L. F. siehe Winchester, R.
Yoe, J. H. und Hall, R. T. Colorimetrische Bestimmung von Ferri-Eisen mit 7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure (Ferron) 210.
Young, K. P. und Lay, M. C. Bestimmung von Aluminium 70.

Zappi, E. V. und Manini, Alice. Nachweis von Cyan 335.
Zehnder, L. Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie 52 [L].
Zeitfuchs, E. H. Vorrichtung mit Ostwald-Viscosimetern 79.
Ziliani, G. siehe Musatti, I.
Zocher, H. und Saechtling, Hj. Kritische Untersuchungen zur Analyse von Hyposulfit-Präparaten 392.
Zwemer, R. L. siehe Truszkowski, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Absorptionsröhrchen nach Pregl für die Mikroverbrennung 360.
Acetyl, Halbmikrobestimmung 424.
Acetylen, Bestimmung von Verunreinigungen 425.
Acetylenkupfer, Bestimmung von Kupfer 133.
Acetylmethylcarbinol, Bestimmung in Butter 430.
Acetylsalicylsäure-Präparate, Charakterisierung 318.
Acidität, Bestimmung von Grünmalz 434.
Aconitsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Acrylharze, Nachweis in Lacken 382.
Adrenalin, Bestimmung in Mischungen mit Novocain, Tutocain und Percain 300.
Äpfelsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Äpfelwein, Bestimmung kleiner Eisenmengen 221, 222.
Äthoxylgruppen, Bestimmung in organischen Substanzen 359.
Äthylalkohol, Xanthogenatreaktion 159. — Bestimmung nach Reinigung der Alkoholdämpfe durch Absorption 400.
Agaricinsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Ahornsirup, Analyse 224. — Colorimetrische Bestimmung von Blei 225.
Aldehyde, optisch-aktive Reagenzien 425.
Aldehydharze, Nachweis in Lacken 381.
Alkali, jodometrische Bestimmung 342. — Freies Alkali, Bestimmung, in Seifen 226; in Wasserglasseifen 227; in Toiletteseifen 447.
Alkali-Maßlösung, direkter Vergleich mit einer Thiosulfat-Maßlösung 342.
Alkalische Erden, Bestimmung 273.
Alkohol, Ausführung der Barbetschen Prüfung 435. — Bestimmung, in Essig 150; im Blut nach Widmark 303. — Einfluß des Obstgenusses auf den Gehalt im Blut 304.
Alkohole, höhere, Bestimmung von Wasser 239.
Alkoholische Getränke, Nachweis und Bestimmung von Methylalkohol 365, 366.
Alkydharze, Nachweis in Lacken 381. — Analyse 431.
Allantoin, colorimetrische Bestimmung 302.
Aluminatlaugen, colorimetrische Bestimmung von Eisen 385.
Aluminium, Nachweis 69. — Bestimmung 70; spektralanalytisch 55; mit Harnstoff 69; in Gegenwart von Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer 70; von Legierungsbestandteilen 71; colorimetrische Bestimmung von Eisen 385; Bestimmung in der Textiluntersuchung durch Fluorescenzreaktionen 156. — Trennung von verschiedenen anderen Elementen durch Fällung mit Harnstoff 70; elektrolytische Abtrennung von legierten Metallen 70. — Schätzung des Gasgehaltes einer Aluminiumschmelze 72.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung von Silicium 71; photometrische Bestimmung von Eisen, Mangan und Kupfer 71.
Aluminiummetall, Bestimmung von Aluminiumoxyd 71.
Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminiummetall 71.
Ammoniak, Bestimmung in Milch 214.
Ammoniumsulfidgruppe, Abtrennung der Phosphorsäure 123.
Amylalkohol, Xanthogenatreaktion 159.
Analyse, qualitative (W. Biltz) 67 [L].
Aneurin siehe Vitamin B_1.
Anorganische Chemie, Lehrbuch (H. Riesenfeld) 68 [L].

Anorganisch-chemisches Praktikum (W. Jander) 67 [L].
Anstrichstoffe, Fluorescenzanalyse 383.
Antimon, Reaktionen mit Brillantgelb und Bordeauxrot 127; Nachweis, kleinster Mengen neben Wismut 132; in organischen Verbindungen 363. — Spektralanalytische Bestimmung 55.
Apozymase, Gehalt an Lactoflavin 293.
Aromastoffe, Untersuchung in Kirschenmaische 364.
Arsen, spektralanalytischer Nachweis 64; Nachweis in organischen Verbindungen 363. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; elektrolytisch 340; nach Überführung in Arsenwasserstoff 341; kleiner Mengen 298; bei chronischen Vergiftungen 298; sehr kleiner Mengen mit Goldchlorid 462; in biologischen Substanzen 461.
Arseniklösungen, Titration 341.
Arzneipräparate, colorimetrische Bestimmung von Ferro- und Ferrieisen in Gegenwart verschiedener anderer Stoffe 176.
Ascorbinsäure, Bestimmung in Gemüsen 150, 151.
Asphaltlacke, Bestimmung des Flammpunktes von Lösungsmitteln 382.

Barium, Reaktion mit Brillantgelb 127. — Spektralanalytische Bestimmung 55, 57; Bestimmung in Mischungen von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat 274.
Bariumsulfat, Untersuchung der Reinheit des Niederschlages 109.
Bastfaserpflanzen, Bestimmung des Fasergehaltes 373.
Baumwolle, Nachweis in mercerisierten Mischfloren 375. — Gebleichte, Farbstoff-Aufnahmefähigkeit 376.
Belladonna, Extractum, Nachweis 299.
Bembergseide, Unterscheidung von Viscose und Celluloseacetat 157.
Benzinpunkt, Kennzahl für Ricinusöl 276.
Beryllium, Bestimmung 270; spektralanalytisch 55; in komplexen Fluoriden 270.
Bichromate, Farbreaktion 140.
Bierhefe-Verwertung (H. Vogel) 75 [L].
Biologisches Material, quantitative Spektralanalyse mit Hilfe des Abreißbogens 61.
Biologische Substanzen, Bestimmung, von Eisen 211; von Natrium 452, 453; von Kalium 454; von Zink 460; von Arsen 461; sehr kleiner Mengen Arsen 462; gleichzeitige spektrographische Bestimmung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium 456; colorimetrische Bestimmung von Magnesium mit Oxychinolin 457.
Blausäure, Bestimmung in Lösungen 297.
Blei, histochemischer Nachweis im Magen-Darmkanal 302. — Spektralanalytische Bestimmung 55; Bestimmung, im Harn 460; colorimetrisch im Ahornsirup 225.
Blei-Zink-Erze, elektrolytische Bestimmung von Kupfer und Wismut 195.
Blut, Bestimmung, von Carotin 288; von Vitamin C 296, 297; von Kalium 454, 455; des leicht abspaltbaren Eisens 458; Alkoholbestimmung nach Widmark 303. — Einfluß des Obstgenusses auf den Alkoholgehalt 304.
Blutfarbstoffe, empfindliche Reaktion 275.
Blutserum, spektralanalytische Bestimmung von Kalium und Phosphor 63.
Bodenaufschlüsse, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.
Bor, spektralanalytische Bestimmung 55; Bestimmung in Kulturpflanzen 463.
Borsäure, Bestimmung in Düngemitteln 157.
Branntwein, Untersuchung 364. — Bestimmung von Methylalkohol 366.
Brausepulver, Bestimmung von Piperazin 25.
Brom, colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen 214; Bestimmung in organischen Verbindungen 358.
Bromat, maßanalytische Bestimmung 389.
Bromat-Ion, Mikronachweis 130.
Bromid, Nachweis in Chloriden 213. — Bestimmung, maßanalytisch 213; mit Quecksilber II-nitrat 214.
Butter, Bestimmung von Diacetyl und Acetylmethylcarbinol 430.

Buttermilch, Nachweis der Neutralisation 215.

Cadmium, Nachweis neben Nickel und Kobalt im Gang der qualitativen Analyse 121. — Spektralanalytische Bestimmung 55. — Metallisches, Bestimmung von Zink 202.
Cadmiumbäder, Analyse 205.
Caesium, spektralanalytische Bestimmung 55.
Calcium, Reaktion mit Brillantgelb 127. — Spektralanalytische Bestimmung 55, 57; gleichzeitige spektrographische Bestimmung neben Kalium, Natrium und Magnesium in biologischen Substanzen 456; Bestimmung in Mischungen von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat 274.
Calciumcarbid, Bestimmung der Gasausbeute 239, 240.
Calciumorthophosphate, Bestimmung von primärem Calciumphosphat 345.
Calciumoxalat, thermisches Verhalten 330.
Calciumoxyd, beschleunigte Bestimmung 273; Bestimmung in Kalk-Natron-Glas 378.
Calciumphosphat, primäres, Bestimmung in Gemischen von Calciumorthophosphaten 345.
Calciumsulfat, Bestimmung in Gips 272.
Carbonate, Titration mit Hilfe von Nomogrammen 261.
Carbonylverbindungen, Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin 143.
Carotin, Bestimmung 285, 287; spektrophotometrisch 76; in Serum, Blut und Liquor 288.
Cellulose, Bestimmung in Lebens- und Futtermitteln 148.
Celluloseacetat, Unterscheidung von Viscose und Bembergseide 157.
Celluloseäther, Nachweis in Lacken 382.
Centralit, Untersuchung 239.
Cer, Farbnachweis mit Morphin 270; Nachweis von vierwertigem mit Methylenblau 126.
Chemie und Physik, Grundlagen (L. Zehnder) 52 [L].
Chlor, Bestimmung, in organischen Verbindungen 358; von Spuren in Magnesium 212. — Freies, Bestimmung kleiner Mengen in Phosgen 305.
Chlorat, maßanalytische Bestimmung 389.
Chlorid, Nachweis von Bromid 213. — Maßanalytische Bestimmung 213.
Chlor-Ion, Nachweis 212.
Chlorkautschuk, Nachweis in Lacken 382.
Chlorkautschuklacke, Bestimmung des Flammpunktes von Lösungsmitteln 382.
Chrom, Mikronachweis mittels katalytischer Reaktionen 128, 129. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; in Ferrochrom 139.
Chromate, Farbreaktion 140.
Chromat-Ion, Mikronachweis 130.
Chromkomplexe, semikolloide mittelbasische, Bestimmung der Teilchengröße 140.
Chromstähle, legierte, Bestimmung von Nickel 338.
Citraconsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Citronen, Nachweis von Vitamin C 296. — Colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Citronensäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145. — Bestimmung in Gegenwart einiger organischer Substanzen 146.
Cocainersatzmittel, Bestimmung in Mischungen mit Adrenalin 300.
Coffein, Bestimmung in coffeinfreiem Kaffee 153.
Corpus luteum, Gehalt an Lactoflavin 293.
Cubé, Bestimmung von Rotenon 436, 437. — Optisches Drehungsvermögen von Extrakten 438.
Cumarin, Bestimmung in Vanilleextrakten 154.
Cumaronharz, Nachweis in Lacken 380.
Cupri-Ion, Nachweis 125.
Cyclohexanonharze, Nachweis in Lacken 381.

Derris, Wertbestimmung 436, 437, 445; Bestimmung von Rotenon 436, 437; colorimetrische Bestimmung von Extrakten 439. — Optisches Drehungsvermögen von Extrakten 438.
Dextrin, Bestimmung des Gehaltes in Getreide-Kartoffelmaische 434.
Diabetikerschokolade, Bestimmung von Sorbit 153.

Diacetyl, Mikronachweis 372. — Bestimmung in Butter 430.
Diketone, Mikronachweis 372.
2,4-Dinitrophenylhydrazin, Anwendung als Reagens auf Carbonylverbindungen 143. — Darstellung und Eigenschaften 144.
Düngemittel, Bestimmung der Borsäure 157.
Düngung und Düngemittel (H. Niklas, F. Ader, F. Czibulka, F. Kissel und F. Kohl) 78 [L].

Edelmetalle, Untersuchung 335.
Eichenspinner, Sericingehalt der Coconhülle 236.
Eierteigwaren, Bestimmung des Eigehaltes 155.
Eigehalt, Bestimmung in Eierteigwaren 155.
Einschlüsse, nichtmetallische, Bestimmung in Schweißnähten 234.
Eisen, Nachweis, im Gang der qualitativen Analyse 121; von Spuren in Quecksilbersalzen 211. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; colorimetrisch mit Ferron 210; neben Uran und Vanadin 141; in Nickel-Chrom- und Nickel-Chrom-Eisenlegierungen 210; kleiner Mengen in Phosphaten 211; in titanhaltigen Erzen 211; in einfachen und biologischen Substanzen 211; kleiner Mengen im Most, Wein und Äpfelwein 221, 222; von Mangan in chrom- und nickelhaltigem 64; in der Haut 459; colorimetrisch in Arzneipräparaten 176; in Aluminium, Tonerde, Tonerdehydrat und Aluminatlaugen 385; photometrisch in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 71; potentiometrisch, in Ferrovanadin 4; in Ferrotitan 1; in Leim 234; spektralanalytische Bestimmung kleinster Mengen in Kieselsäure 57. — Trennung von Mangan 138. — Leicht abspaltbares, Bestimmung im Blut 458.
Eisenindustrie, Untersuchungsmethoden (O. Niezoldi) 68 [L].
Eiskreme, pasteurisierte, Bestimmung der bakteriologischen Qualität 218.
Elektrolyse 195.
Elementaranalyse, organische 347; Ausführung nach dem Halbmikroverfahren 349, 350. — Bestimmung, von Schwefel und Halogen 350; von Kohlenstoff 351. — Thermostat zur Konstanthaltung der Temperatur des Bleidioxyds 349. — Herstellung luftfreien Kohlendioxyds 349.
Erdalkalien, spektralanalytische Bestimmung 57.
Erdalkaligruppe, Abtrennung der Phosphorsäure 123.
Erden, alkalische, Bestimmung 273.
Ernährung und Stoffwechsel (E. Abderhalden) 75 [L].
Erze, maßanalytische Bestimmung von Titan 81. — Titanhaltige, Bestimmung von Eisen 211.
Essig, Untersuchung 149, 370. — Bestimmung des Alkohols 150; Extraktbestimmung 223. — Mindergrädiger, Beurteilung 223.
Esterzahl, Bestimmung für Essig 370.
Extractum Belladonnae, Nachweis 299.
Extractum liquiritiae, Bestimmung des Süßwertes 159.

Fällungen bei extremen Konzentrationen 109.
Fällungsmittel, organische (W. Prodinger) 68 [L].
Farben, Bestimmung der Lichtechtheit 284.
Farbmessung 379.
Farbstoffe, Bestimmung der Lichtechtheit 284.
Faserbestandteile, Nachweis in mercerisierten Mischfloren 375.
Fasergehalt, Bestimmung in Bastfaserpflanzen 373.
Feldspatanalyse, Bestimmung von Ferrioxyd 137.
Ferricyanid-Ion, Mikronachweis 130.
Ferrieisen, colorimetrische Bestimmung, mit Ferron 210; in Arzneipräparaten 176.
Ferri-Ion, Nachweis 125.
Ferrioxyd, Bestimmung in der Feldspatanalyse 137.
Ferrochrom, Bestimmung von Chrom 139.
Ferroeisen, colorimetrische Bestimmung in Arzneipräparaten 176.
Ferrolegierungen, Bestimmung von Kohlenstoff 207.
Ferrosilicium, schnelle Analyse 136.
Ferrotitan, potentiometrische Analyse 1. — Maßanalytische Bestimmung von Titan 81.
Ferrovanadin, potentiometrische Analyse 4.
Fett, Bestimmung in Tyloseseifen 229; refraktometrische Bestimmung in Ölsaaten 278.

Fette, Untersuchung 368. — Bestimmung, der Polybromidzahl 368; der Hydroxylzahl 280; der Hexabromidzahl 281; des Ranzigkeitsgrades 369. — Viscosimetrie 369. — Ursachen der Analysenunterschiede zwischen der refraktometrischen und der gravimetrischen Bestimmungsmethode 369.
Fettsäuren, Bestimmung, in Seifen 229, 230, 448; in gefüllten Seifen 232; refraktometrische Bestimmung in Türkischrotölen 280.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in flüssigem Schwefeldioxyd für Kühlautomaten 235; im Holz 235.
Feuerfeste Stoffe, Untersuchung 379.
Fischprodukte, Schwefelwasserstoffgehalt 275.
Fixierbäder, Bestimmung des Silbergehaltes 383.
Flammpunkt, Bestimmung von Lösungsmitteln 382.
Fleisch, Prüfung auf Frische 274, 275. —Bestimmung der Qualität 275.
Fleischbrühwürfel, Bewertung 275, 276.
Fleischprodukte, Schwefelwasserstoffgehalt 275. — Bestimmung der Qualität 275.
Fluor, Fällung mit Benzidin 343; Bestimmung 343; mittels Destillation 343; colorimetrisch in Gesteinen 343; in organischen Verbindungen 359.
Fluorescenzindikatoren 50.
Fluorescenzreaktionen, Anwendung in der Textiluntersuchung 156.
Fluoride, komplexe, Bestimmung von Beryllium 270.
Folia Sennae, Wertbestimmung 160.
Formaldehyd, Bestimmung mit Wasserstoffperoxyd 94.
Fumarsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Futtermittel, Bestimmung der Rohfaser bzw. Cellulose 148.

Gärungschemisches Praktikum (K. Bernhauer) 75 [L].
Galalith, Reaktionen zur Unterscheidung von Horn 103.
Galena-Erze, elektrolytische Bestimmung von Silber 196.
Gallium, spektralanalytische Bestimmung 55.
Gasausbeute, Bestimmung von Calciumcarbid 239, 240.
Gehirn, Gehalt an Lactoflavin 293.
Gelbmetall, elektrolytische Analyse 197.
Gelee, Nachweis von Stärkesirup (Glucosesirup) 371.
Gemüse, Bestimmung von Ascorbinsäure 150, 151.
Gesteine, colorimetrische Bestimmung von Fluor 343.
Getreide-Kartoffelmaische, Bestimmung von Maltose und Dextrin 434.
Gewebe, Bestimmung der Wasserdichtheit 374; colorimetrische Bestimmung von Vitamin B_2 292, 293.
Gips, Bestimmung von Calciumsulfat 272.
Glas, Analyse von farbigem 78, 79.
Glucosesirup, Nachweis in Gelee und Honig 371.
Glühdrähte, Nachweis von Thorium 234.
Glycerin, Bestimmung in Seifen und Unterlaugen 231.
Glycerophosphatsirup, Bestimmung kleiner Strychninmengen 299.
Gold, Reaktion mit Thioharnstoff 127. — Bestimmung, mit Phosphorwasserstoff 336; mit alkoholischer Dimethylglyoximlösung 337; spektralanalytisch 55; in Lösungen 58; in Gegenwart von Tellur und Selen mit Hydrochinon 198.
Gras, colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Grünmalz, Bestimmung, der Verzuckerungsfähigkeit 433; der Stärke 434; der Acidität 434.
Gummi, pflanzlicher, Nachweis in Milchprodukten 219.
Gußeisen, Bestimmung, von Mangan 137; von Silicium allein und zusammen mit Graphit 136; von Phosphor 423. — Legiertes, spektrographische Untersuchung 136.

Hafnium, Bestimmung mit seleniger Säure, auch neben Zirkon 252.
Halogene, spektralanalytischer Nachweis 64. — Bestimmung in organischen Stoffen 243; Halbmikrobestimmung in organischen Stoffen 350; Mikrobestimmung in organischen Stoffen 355.
Harn, Bestimmung, von Vitamin B_1 290; von Vitamin C 296, 297; von Natrium 453; von Blei 460; Gehalt an Lactoflavin 293.
Harnstoff, Bestimmung, in Milch 214; in Würzen 367.

Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Nachweis in Lacken 381.
Harz, Bestimmung in Seifen 225.
Haut, Bestimmung von Eisen 459.
Hefe, Gehalt an Lactoflavin 293.
Heilquellen, Wiesbadener, Gehalt an schwerem Wasser 221.
Heilstoffchemie, Fortschritte (J. Houben) 157 [L].
Hexabromidzahl, Bestimmung 281.
Himbeersaft, Nachweis von Kirschsaft 155.
Holz, Bestimmung der Feuchtigkeit 235. — Einwirkung heißer verdünnter Säure auf den Ligninwert 235.
Honig, Nachweis von Stärkesirup (Glucosesirup) 100, 371.
Horn, Reaktionen zur Unterscheidung von Galalith 103.
Hühnerei, Gehalt an Lactoflavin 293.
Hydroxylgruppen, Bestimmung in organischen Verbindungen 424.
Hydroxylzahl, Bestimmung 280.
Hygroskopische Substanzen, Trockenapparatur 361.
Hyposulfit-Präparate, Analyse 392.

Indikatoren, fluorescierende 50.
Indium, spektralanalytische Bestimmung 55.
Iridium, potentiometrische Titration neben Platin 337.
Isopropylalkohol, Nachweis und Identifizierung in pharmazeutischen Präparaten 158.
Itaconsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.

Jod, Bestimmung in organischen Verbindungen 358.
Jodlösung nach Pregl, Bereitung und Haltbarkeit 432.
Jodzahl, Bestimmung für Essig 370.

Käse, Nachweis von Fremstoffen 220. — Änderung in der Zusammensetzung während der Aufbewahrung 220.
Kaffee, coffeinfreier, Bestimmung von Coffein 153.
Kakao, Bestimmung eines Schalenzusatzes 152.
Kalium, Nachweis im Gang der qualitativen Analyse 121. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; spektralanalytisch im Bluterum 63; in biologischen Substanzen 454; gleichzeitige spektrographische Bestimmung neben Natrium, Calcium und Magnesium in biologischen Substanzen 456.
Kaliumbromid für photographische Zwecke, Prüfung 213.
Kalk-Natron-Glas, Analyse 378.
Kartoffel-Getreidemaische, Bestimmung von Maltose und Dextrin 434.
Kartoffeln, Nachweis von Vitamin C 296. — Colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Kationen, Trennungsgang ohne Schwefelwasserstoff 118, 121.
Keramik-Metallverbindung, vakuumdichte 79.
Keramische Erzeugnisse, Bestimmung des Widerstandes gegen Temperaturwechsel 377.
Keramische Massen, schnelle Bestimmung der Kornzusammensetzung 378.
Kesseldampf, Bestimmung des Salzgehaltes 236.
Ketone, optisch aktive Reagenzien 425.
Ketonharze, Nachweis in Lacken 381.
Kieselsäure, spektralanalytische Bestimmung kleinster Mengen Eisen 57; Bestimmung in Wasserglasseifen 227; Schnellbestimmung in Tonerde 342.
Kirschenmaische, Untersuchung der Aromastoffe 364.
Kirschsaft, Nachweis in Himbeersaft 155.
Kirschwasser aus gezuckerten Maischen, Merkmale 364.
Kobalt, Nachweis neben Cadmium und Nickel im Gang der qualitativen Analyse 121. — Fällung mit α-Nitro-β-naphthol 334. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; polarographisch neben Kupfer und Nickel in Stählen 205.
Kognak, Bestimmung von Methylalkohol 366.
Kohlen, bituminöse, gleichzeitige Mikrobestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff 352.
Kohlenaschen, titanhaltige, Bestimmung von Schwefel 10.
Kohlendioxyd, Erzeugung für das Mikro-Dumas-Verfahren 354. — Aus Trockeneis, Aufbewahrung 348. — Herstellung von luftfreiem 349.
Kohlenhydrate, Bestimmung von Nitraten 73.

Kohlenhydratgehalt, polarimetrische Bestimmung in den Zwischenprodukten der Spiritusgewinnung aus Kartoffeln 435.
Kohlenmonoxyd, Bestimmung in Luft 276.
Kohlensäure, maßanalytische Bestimmung in der Elementaranalyse 351.
Kohlenstoff, spektralanalytischer Nachweis 64. — Bestimmung, nach dem Baritverfahren 347; maßanalytisch in Stählen und Ferrolegierungen 207; in Stahl und Roheisen 207; geringer Mengen im Stahl 208; Halbmikrobestimmung in organischen Verbindungen 350; Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 351; gleichzeitige Mikrobestimmung neben Wasserstoff und Sauerstoff bei der Analyse von bituminösen Kohlen und Derivaten 352. — Behandlung und Wägung von Absorptionsröhrchen bei der Mikrobestimmung 351.
Kolophonium-Maleinsäureharze, Nachweis in Lacken 381.
Konserven, Bestimmung von Zinn 357.
m-Kresol, Bestimmung 428.
o-Kresol, Bestimmung in Kresolgemischen 426.
Kresole, colorimetrische Bestimmung 427.
Kresolgemische, Bestimmung von o-Kresol 426.
Kuhmilch, Nachweis in Ziegenmilch 219. — Gehalt an Lactoflavin 293.
Kulturpflanzen, Bestimmung von Bor 463.
Kunstharze, Nachweis in Lacken 380. — Hitzeempfindliche, Prüfung 239.
Kunstseide, Farbstoff-Aufnahmefähigkeit 376.
Kunststoffe, organische (W. Huntenburg) 77 [L].
Kupfer, Nachweis 136; Reaktion mit Thioharnstoff 127. — Bestimmung, jodometrisch 26, 133; spektralanalytisch 55; colorimetrisch mit Natriumdiäthyldithiocarbamat 199; geringer Mengen Wismut 269; im Acetylenkupfer 133; in Gegenwart von Blei 133; in Kupfer-Arsen-Präparaten 133; in Roheisen und Stahl 133; in unlegierten Stählen 135; elektrolytisch neben Wismut in Blei-Zink-Erzen 195; polarographisch neben Nickel und Kobalt in Stählen 205; in Milch- und Milchprodukten 216; in Leim 234; jodometrisch in salpetersaurer Lösung 332; photometrisch in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 71.
Kupfer-Arsen-Präparate, Bestimmung von Kupfer 133.
Kupferchlorid, Bestimmung neben Kupferchlorür und freier Säure 132.
Kupferchlorür, Bestimmung neben Kupferchlorid und freier Säure 132.
Kupfererze, Bestimmung von Zink 201.

Lacke, Nachweis von Kunstharzen 380. — Bestimmung des Flammpunktes von Lösungsmitteln 382.
Lactoflavin siehe Vitamin B_2.
Lactose, Bestimmung in Milchschokolade 151.
Lebensmittel, Bestimmung, der Rohfaser bzw. Cellulose 148; von Vitamin C 150; von p-Oxybenzoesäureestern 154.
Lebensmittelchemie, Handbuch (A. Juckenack, E. Bames, B. Bleyer und J. Großfeld) 74 [L].
Lebensmittelhandel, Schädlingsbefall 77.
Leber, Gehalt an Lactoflavin 293.
Lebertran, Bestimmung von Vitamin A 287.
Legierungen, jodometrische Bestimmung von Kupfer 27; colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Wismut 269.
Legierungsbestandteile, Bestimmung in Aluminium 71.
Lehm, Trennung von der Seife in gefüllten Seifen 232, 233.
Leim, Bestimmung von Eisen und Kupfer 234.
Lichtechtheit, Bestimmung von Farben und Farbstoffen 284.
Liköre, Untersuchung 364.
Lipoide, Bestimmung des Molekulargewichtes 278.
Liquor, Bestimmung, von Carotin 288; von Natrium 453.
Lithium, spektralanalytische Bestimmung 55, 57.
Lösungen, Bestimmung, von Blausäure 297; des Gehaltes an Riechstoffen 238.
Lösungsgeschwindigkeit, Bestimmung von Seifen 451.

Lösungsmittel, Bestimmung des Flammpunktes 382. — Kauri-Butanoltest 383.
Luft, Bestimmung, von Kohlenmonoxyd 276; von Quecksilber 303.

Magen-Darmkanal, histochemischer Bleinachweis 302.
Magnesium, Nachweis im Gang der qualitativen Analyse 121, 123. — Bestimmung 270; spektralanalytisch 55; von Chlorspuren 212; gleichzeitige spektrographische Bestimmung neben Kalium, Natrium und Calcium in biologischen Substanzen 456; colorimetrische Bestimmung mit Oxychinolin in organischen Substanzen 457. — Trennung von den Alkalien 270.
Magnesiumlegierungen, photometrische Bestimmung von Eisen, Mangan und Kupfer 71.
Magnesiumoxyd, beschleunigte Bestimmung 273.
Mais, colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Maische, Bestimmung, des Verkochungsgrades 435; der Verzuckerungsfähigkeit 433. — Getreide-Kartoffelmaische, Bestimmung von Maltose und Dextrin 434.
Maleinsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Malonsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Maltose, Bestimmung des Gehaltes in Getreide-Kartoffelmaische 434.
Malz, Bestimmung der Verzuckerungsfähigkeit 433, 434.
Mangan, Nachweis im Gang der qualitativen Analyse 121. — Bestimmung, spektralanalytisch 55, 56; in chrom- und nickelhaltigem Eisen 64; in Spezialgußeisen 137; photometrisch in Aluminium- und Magnesiumlegierungen 71. — Trennung von Eisen 138.
Marzipan, Untersuchung 147.
Mercurosalze, Nachweis mit Pikrolonsäure, auch neben Mercurisalzen 339.
Messing, colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Wismut 269.
Metalle, quantitative Spektralanalyse 54.
Methoxylgruppen, Bestimmung in organischen Substanzen 359.
Methylalkohol, Nachweis und Identifizierung in pharmazeutischen Präparaten 158; Nachweis in geistigen Getränken 365, 366.
Milch, Nachweis der Neutralisation 215. — Nachweis und Bestimmung des Pasteurisierungseffektes 218. — Bestimmung, von Kupfer 216; von Ammoniak und Harnstoff 214. — Prüfung der Refraktion des Bleiserums 215. — Fällung der Proteine 218. — Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 216. — Molekularkonstante 218, 219. — Bedeutung der Leithe-Müller-Seren zur Refraktometrie 217. — Elektrische Entsäuerung 216. — Verteilung der Proteine in normaler und anormaler 219. — Pasteurisierte, Bestimmung der bakteriologischen Qualität 218.
Milchanalyse, Zusammenstellung der verschiedenen Seren 215.
Milchprodukte, Nachweis, der Neutralisation 215; von pflanzlichem Gummi 219. — Bestimmung von Kupfer 216.
Milchschokolade, Bestimmung von Lactose und Saccharose 151.
Milchwirtschaft, Bedeutung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration 216.
Mineralbrennstoffe, Elementaranalyse 348.
Mischflore, mercerisierte, Nachweis der Faserbestandteile 375.
Mischgarne, mercerisierte, Nachweis der Faserbestandteile 375.
Molekulargewicht, Bestimmung, von Lipoiden 278; von Polysacchariden 432.
Molekular-Konstante von Milch, Bewertung 218. — Berechnung für saure Milch 219.
Molybdän, Bestimmung, spektralanalytisch 55; gravimetrisch als Molybdäntrioxyd 30; neben Eisen 140; photometrisch in Stählen 141.
Monoketone, Mikronachweis 372.
Morphin, Bestimmung 160.
Most, Bestimmung kleiner Eisenmengen 221, 222.
Munduleawurzeln, Bewertung 445.

Nahrungsmittel, Bestimmung, der Gesamtmenge an schwefliger Säure 148; von Phosphorsäureanhydrid 151.
Naphthalin, Bestimmung in Tetrahydronaphthalin 428.
Natrium, Nachweis im Gang der qualitativen Analyse 121. — Spektralanalytische Bestimmung 55, 57;

gleichzeitige spektrographische Bestimmung neben Kalium, Calcium und Magnesium in biologischen Substanzen 456; Bestimmung in biologischen Substanzen 452, 453.
Nebel, Bestimmung 237.
Netzmittel, Bestimmung des Gebrauchswertes 227.
Neutralisation, Nachweis in Milchprodukten 215.
Nichteisenlegierungen, Bestimmung von Zink 201.
Nickel, Nachweis neben Cadmium und Kobalt im Gang der qualitativen Analyse 121. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; polarographisch neben Kupfer und Kobalt in Stählen 205; in legiertem Stahl 338; maßanalytische Schnellbestimmung in Nickelerzen 338.
Nickel-Chrom-Eisenlegierungen, Bestimmung von Eisen 210.
Nickel-Chrom-Legierungen, Bestimmung von Eisen 210.
Nickelerze, maßanalytische Schnellbestimmung von Nickel 338.
Nickelstahl, Bestimmung von Nickel 338.
Nicotinsäurediäthylamid, Bestimmung 415.
Niere, Gehalt an Lactoflavin 293.
Niob, Trennung von Tantal 6.
Nitrate, Bestimmung in Kohlenhydraten 73. — Aliphatische, Bestimmung durch Titration 73.
Nitrat-Ionen, Nachweis, mit Hilfe der Diphenylaminreaktion 124; mit Rubrophen 124.
Nitrit-Ionen, Nachweis, mit Hilfe der Diphenylaminreaktion 124; mit Rubrophen 124.
Nitrocellulose, Nachweis in Lacken 382.
Nitrolacke, Nachweis von Aldehydharzen 381.
α-Nitro-β-naphthol, Verwendung als Fällungsmittel für Kobalt und Palladium 334.
Nitroverbindungen, Farbreaktion 146.
Nomogramme für die Titration von Carbonaten 261.
Novocain, Bestimmung in Mischungen mit Adrenalin, Tutocain und Percain 300.

Öl, Bestimmung, der Polybromidzahl 368; von Phosphor 346; in Alkydharzen 431.
Ölsaaten, refraktometrische Fettbestimmung 278.
Organe, colorimetrische Bestimmung von Vitamin B_2 292.
Organische Analyse, qualitative (H. Staudinger) 72 [L].
Organische Chemie, Handbuch (V. Grignard, G. Dupont und R. Locquin) 72 [L].
Organische Fällungsmittel (W. Prodinger) 68 [L].
Organische Flüssigkeiten, flüchtige, Verbrennungsapparatur 360.
Organische Kunststoffe (W. Huntenburg) 77 [L].
Organische Stoffe, Elementaranalyse 347, 348; im Halbmikromaßstab 349. — Bestimmung, kleinster Mengen von Quecksilber 355; von Zinn 357; von Halogen, Schwefel und Phosphor 243; schnelle Bestimmung des Wassergehaltes 446. — Schwefelhaltige, Bestimmung von Sauerstoff 348.
Organische Substanzen, Bestimmung kleiner Mengen Zink 202. — Apparaturen zur Analyse 359.
Organische Verbindungen, Nachweis, von Stickstoff 362; von Phosphor, Arsen und Antimon 363. — Bestimmung, von Fluor 359; von Chlor, Brom und Jod 358; von Methoxyl- und Äthoxylgruppen 359; von Wismut 269; von Hydroxylgruppen 424; von Vinylgruppen 424; Halbmikrobestimmung, von Acetyl 424; von Kohlenstoff 350; Mikroanalyse 354.
Osmium, spektralanalytische Bestimmung 55.
Oxalat-Ion, Mikronachweis 130.
p-Oxybenzoesäureester, Nachweis und Bestimmung in Lebensmitteln 154.
Oxydationszahl, Bestimmung für Essig 370.

Palladium, spektralanalytische Bestimmung 55; Fällung mit α-Nitro-β-naphthol 334.
Pasteurisierungseffekt, Nachweis und Bestimmung in Milch 218.
Percain, Bestimmung in Mischungen mit Adrenalin, Novocain und Tutocain 300.
Persipan, Untersuchung 147.
Pflanzen, Bestimmung von Bor 463.
Pflanzenaschen, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.
Pflanzenmaterial, colorimetrische Bestimmung von Vitamin B_2 292.

Pharmazeutische Präparate, Nachweis und Identifizierung von Methylalkohol und Isopropylalkohol 158.
Phenol, Nachweis von Resorcin 427. — Bestimmung 426.
Phenoläther, Identifizierung als Pikrate 426.
Phenole, Färbung mit salpetriger Säure 426.
Phenolharze, Nachweis in Lacken 381.
Phosgen, Bestimmung kleiner Mengen von freiem Chlor 305.
Phosphate, Bestimmung kleiner Mengen von Eisen 211. — Reine, Bestimmung von Phosphor 344.
Phosphor, Nachweis, spektralanalytisch 64; in organischen Verbindungen 363. — Bestimmung, in organischen Stoffen 243; in Gußeisen 423; des hellroten in käuflichem roten 344; in reinen Phosphaten 344; in Ölen 346; spektralanalytisch im Blutserum 63.
Phosphorsäure, Bestimmung, titrimetrisch 420; titrimetrisch mittels der Tauchfiltration 17; in Thomasmehl 161; in Superphosphat 169. — Abtrennung von den Kationen der Ammoniumsulfid- und Erdalkaligruppe 123.
Phosphorsäureanhydrid, colorimetrische Bestimmung in Nahrungsmitteln 151.
Photographische Dichte, experimentelle Bestimmung 384.
Phthalsäure-Anhydrid, Bestimmung in Alkydharzen 432.
Phthalsäure-bis-diäthylamid, Bestimmung 415, 419.
Physik und Chemie, Grundlagen (L. Zehnder) 52 [L].
Piperazin, Bestimmung 25.
Pipettapparat zur Ausführung von Schlämmanalysen 378.
Plastische Massen, hitzeempfindliche, Prüfung 239.
Platin, spektralanalytische Bestimmung 55; potentiometrische Titration neben Iridium 337.
Polarographie, Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander in Stählen 205.
Polybromidzahl, Bestimmung für Fette 368.
Polysaccharide, Bestimmung des Molekulargewichtes 432.
Polystyrol, Nachweis in Lacken 382.
Praktikum, anorganisch-chemisches (W. Jander) 67 [L].
n-Propylalkohol, Xanthogenatreaktion 159.
Proteine, Fällung in Milch 218. — Verteilung in normaler und anormaler Milch 219.
Punktionsflüssigkeiten, Bestimmung von Natrium 453.
Pyrite, elektrolytische Bestimmung von Silber 196.

Qualitative Analyse 118. — Trennungsgang der Kationen ohne Schwefelwasserstoff 118, 121.
Quecksilber, Nachweis mit Pikrolonsäure 339; Reaktion mit Thioharnstoff 127. — Bestimmung, maßanalytisch 199; spektralanalytisch 55; in Luft 303; kleinster Mengen in organischem Material 355; in jodhaltigen organischen Quecksilberverbindungen 356; im Speichel 460.
Quecksilber-Ion, Nachweis 125.
Quecksilbersalze, Nachweis von Eisenspuren 211.
Quecksilberverbindungen, jodhaltige organische, Bestimmung von Quecksilber 356.

Radix liquiritiae, Bestimmung des Süßwertes 159.
Rahm, Nachweis der Neutralisiaton 215. — Bestimmung des Wasserzusatzes 220. — Pasteurisierter, Bestimmung der bakteriologischen Qualität 218.
Ranzigkeitsgrad, Bestimmung 369.
Rauch, Bestimmung 237.
Regendichtheit, Bestimmung von Geweben 374.
Reinigungsmittel, Bestimmung des Gebrauchswertes 227.
Reiswein, japanischer, Zusammensetzung 371.
Resorcin, Nachweis in Phenol 427. Bestimmung 428.
Rhenaniaphosphate, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.
Rhodium, spektralanalytische Bestimmung 55; Mikrobestimmung mit Thionalid 241.
Ricinusöl, Benzinpunkt als Kennzahl 276.
Riechstoffe, Bestimmung des Gehaltes in Lösungen 238.
Rohcasein, Beziehungen zwischen Trockenmasse und Acidität 220.
Roheisen, Bestimmung, von Kupfer 133; von Kohlenstoff 207.

Rohfaser, Bestimmung in Lebens- und Futtermitteln 148.
Rohphosphate, titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.
Roquefortkäse, Identifizierung 155.
Rotenon, Farbreaktion 439. — Bestimmung in Derris und Cubé 436, 437, 440.
Rubidium, spektralanalytische Bestimmung 55.
Ruthenium, spektralanalytische Bestimmung 55.

Saatgut, Bestimmung des bei der Beizung aufgenommenen Quecksilbers 355.
Saccharose, Bestimmung in Milchschokolade 151.
Säure, freie, Bestimmung neben Kupferchlorid und Kupferchlorür 132.
Säurezahl, Bestimmung in Alkydharzen 431.
Salicylsäure, jodometrische Bestimmung 318.
Salpetrige Säure, Nachweis neben anderen Säuren 426.
Salz, Bestimmung des Gehaltes im Kesseldampf 236.
Salzlösungen, quantitative Spektralanalyse 58.
Salzsäure, rasche konduktometrische Bestimmung neben Schwefelsäure 265.
Sauerstoff, Bestimmung, im Stahl 205; in schwefelhaltigen organischen Verbindungen 348; Mikrobestimmung in organischen Stoffen 355; gleichzeitige Mikrobestimmung neben Wasserstoff und Kohlenstoff bei der Analyse von bituminösen Kohlen und Derivaten 352.
Sauerstoffmesser, elektrochemischer 236.
Schädlingsbefall im Lebensmittelhandel 77.
Schädlingsbekämpfungsmittel, Untersuchung 436.
Schaumkraft, Bestimmung 80; in Waschmitteln 449.
Schaummittel, Bestimmung des Gebrauchswertes 227.
Schlämmanalysen, Pipettapparat 378.
Schokolade, Bestimmung eines Schalenzusatzes 151.
Schwefel, Bestimmung, in titanhaltigen Kohlenaschen 10; in organischen Stoffen 243; Halbmikrobestimmung in organischen Stoffen 350; Mikrobestimmung in organischen Stoffen 355.
Schwefeldioxyd, flüssiges für Kühlautomaten, Bestimmung der Feuchtigkeit 235.
Schwefelsäure, rasche konduktometrische Bestimmung neben Salzsäure 265. — An Alkali gebundene, maßanalytische Bestimmung 333.
Schwefelschwarz, colorimetrische Bestimmung 380.
Schwefelwasserstoff, Gehalt von in der Wärme hergestellten Fisch- und Fleischprodukten 275.
Schweflige Säure, Bestimmung in Nahrungsmitteln 148.
Schweißnähte, Bestimmung nichtmetallischer Einschlüsse 234.
Seifen, Bestimmung, von Harz 225; von freiem Alkali 226; der Fettsäuren 229, 230, 448; von Ton 230; von Glycerin 231; der Lösungsgeschwindigkeit 451; schnelle Bestimmung des Wassergehaltes 446. — Gefüllte, Bestimmung der Fettsäuren 232.
Selen, Nachweis mit Pyrrol 126; Mikronachweis mit Thioharnstoff 127. — Bestimmung in natürlichen Wässern 221. — Trennung von Gold und Tellur 198.
Selengruppe, qualitative Mikrotrennung 123.
Selenige Säure, argentometrische Titration 326; konduktometrische Bestimmung mit Silber-Ion 47.
Sericin, Bestimmung in der Coconhülle des Eichenspinners 236.
Serum, Bestimmung, von Carotin 288; von Vitamin B_1 291; von Natrium 452, 453; von Kalium 454, 455; des leicht abspaltbaren Eisens 458; colorimetrische Bestimmung von Magnesium 457, 458.
Silber, Nachweis kleinster Mengen 132. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; maßanalytisch 335; mit Acetylen 335; des Gehaltes in Fixierbädern 383; elektrolytisch in Gegenwart von anderen Metallen, besonders in Galena-Erzen und Pyriten 196.
Silberchlorid, maßanalytische Bestimmung 335.
Silberhalogenid, Schnellfällung in Gegenwart von Silbercyanid 335.
Silber-Ion, Nachweis 125; Reaktion mit Brillantgelb 127.

Silicium, Bestimmung, allein und neben Graphit in Gußeisen 136; in Aluminiumlegierungen 71.
Silicofluorid-Ion, Mikronachweis 130.
Solidul, Schnellbestimmung von Wasser 384.
Sorbit, Bestimmung in Diabetikerschokolade 153.
Speichel, Bestimmung von Quecksilber 460.
Speiseeis, Untersuchung 149.
Spektralanalyse 52. — Quantitative Spektralanalyse, von Metallen mittels der Flamme und des Flammenfunkens 54; von Salzlösungen 57, 58. — Anwendung des Eisenspektrums für eine „Spektrenlehre" 58. — Photometrische Methode 59. — Logarithmischer Sektor zur Intensitätsmessung 59. — Abreißbogen 60. — Selbstzündender Niederspannungsfunken 64. — Untersuchung von Elektroden bzw. Spektralkohlen 66. — Reinigung von Graphitelektroden 66. — In den Elektroden vorkommende Verunreinigungen 66, 67. — Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente (H. Kayser und R. Ritschl) 51 [L].
Spezialgußeisen, Bestimmung von Mangan 137.
Spinat, colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Spinatkonserven, Bestimmung von Stärke 223.
Spiritus, Bestimmung von Wasser, auch in Gemischen von Spiritus mit Benzol, Benzin und Trichloräthylen 435.
Spiritusgewinnung, polarimetrische Bestimmung des Kohlenhydratgehaltes in den Zwischenprodukten 435.
Sprengstoffe, Untersuchung der Stabilität 239.
Stärke, Bestimmung, maßanalytisch 370; in Spinatkonserven 223; Schnellbestimmung 434; im Grünmalz 434.
Stärkearten, Bestimmung der Gelatinierungstemperatur 224.
Stärkesirup, Nachweis, in Honig 100; in Gelee und Honig 371.
Stahl, spektralanalytischer Nachweis von Vanadin und Titan 58. — Bestimmung, von Kupfer 133, 135; von Zirkonium 209; von Sauerstoff 205; von Kohlenstoff 207, 208; polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt nebeneinander 205; photometrische Bestimmung von Molybdän 141; Mikrobestimmung von Stickstoff 208. — Flüssiger, Probeentnahme zur Sauerstoffbestimmung 210. — Legierter, spektrographische Untersuchung 136; Bestimmung von Nickel 338.
Stahlindustrie, Untersuchungsmethoden (O. Niezoldi) 68 [L].
Staub, Untersuchung 276. — Bestimmung 237.
Stickstoff, Nachweis in organischen Verbindungen 362. — Mikrobestimmung, nach Dumas 353; im Stahl 208; in organischen Stoffen 355. — Erzeugung von Kohlendioxyd für die Mikrobestimmung nach Dumas 354.
Strontium, Reaktion mit Brillantgelb 127. — Spektralanalytische Bestimmung 55, 57; Bestimmung in Mischungen von Calcium-, Strontium- und Bariumcarbonat 274.
Strychnin, Bestimmung kleinster Mengen 298; in Gegenwart von Coffein, besonders im Glycerophosphatsirup 299.
Substanzproben, kleinste, Durchführung qualitativer Analysen 131.
Sulfosalicylat-Ion, Mikronachweis 130.
Superphosphat, Bestimmung der Phosphorsäure 169; titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.

Tantal, Trennung von Niob 6.
Tellur, Mikronachweis auch neben Selen 129. — Spektralanalytische Bestimmung 55. — Trennung von Gold und Selen 198.
Tetrahydronaphthalin, Bestimmung von Naphthalin 428.
Textiluntersuchung, Anwendung von Fluorescenzreaktionen 156. — Fluorescenzchemischer Nachweis von Aluminiumsalzen und Aluminiumseifen 156.
Thallium, spektralanalytische Bestimmung 55, 57; in Urin 61.
Thiocarbamid, maßanalytische Bestimmung 91.
Thiosulfat-Maßlösung, direkter Vergleich mit einer Alkali-Maßlösung 342.

Thomasmehl, Bestimmung der Phosphorsäure 161; titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 420, 423.
Thorium, Nachweis in Glühdrähten 234.
Thymol, toxikologischer Nachweis 304.
Titan, spektralanalytischer Nachweis in Stahl 58. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; neben Eisen 140; potentiometrisch in Ferrotitan 1; maßanalytisch in Erzen und Ferrotitan 81.
Toiletteseifen, Bestimmung des freien Alkalis 447.
Tomaten, Nachweis von Vitamin C 296. — Colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.
Ton, Bestimmung in Seifen 230.
Tone, feuerfeste, Schnellbestimmung der Zusammensetzung 379.
Tonerde, colorimetrische Bestimmung von Eisen 385; Schnellbestimmung von Kieselsäure 342.
Tonerde-Hydrat, colorimetrische Bestimmung von Eisen 385.
Traubensäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Tricarballylsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.
Trichloräthylen, colorimetrische Bestimmung 302.
Trinkwasser, Nachweis von Verunreinigungen 221.
Trockenapparatur zur Analyse von hygroskopischen Substanzen 361.
Trockenmilch, Nachweis der Neutralisation 215.
Türkischrotöle, refraktometrische Fettsäurebestimmung 280.
Tutocain, Bestimmung in Mischungen mit Adrenalin, Novocain und Percain 300.
Tyloseseifen, Bestimmung des Fettgehaltes 229.

Unterlaugen, Bestimmung von Glycerin 231.
Uran, Bestimmung, neben Eisen 140; neben Eisen und Vanadin 141.
Urin, spektralanalytische Bestimmung von Thallium 61; Bestimmung von Vitamin C 296, 297.
Urinflecken, Identifizierung durch Bestimmung des Allantoins 302.

Vanadin, spektralanalytischer Nachweis in Stahl 58. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; neben Eisen 140; neben Eisen und Uran 141; potentiometrisch in Ferrovanadin 4.
Vanilleextrakte, Bestimmung von Cumarin 154.
Verbrennungsapparatur für flüchtige organische Flüssigkeiten 360.
Verkochungsgrad, Bestimmung von Maische 435.
Verunreinigungen, Nachweis im Trinkwasser 221. — Bestimmung in Acetylen 425.
Verzuckerungsfähigkeit, Bestimmung, von Maische 433; von Malz 433, 434.
Vinylgruppen, Bestimmung nach der Formaldehydmethode 424.
Vinylharze, Nachweis in Lacken 382.
Viscose, Unterscheidung von Bembergseide und Celluloseacetat 157. —Farbstoff-Aufnahmefähigkeit 376.
Viscosität, Bestimmung 79, 80; von Fetten 369.
Vistra, Farbstoff-Aufnahmefähigkeit 376.
Vitamin A, Bestimmung 285, 286; spektrophotometrisch 76; in Lebertran 287.
Vitamin B_1 (Aneurin), Bestimmung 156, 289; im Harn 290; im Serum 291.
Vitamin B_2 (Lactoflavin), colorimetrische Bestimmung 292.
Vitamin C, Bestimmung 295; durch Titration 151; in Lebensmitteln 150; in biologischen Stoffen 296, 297.
Vitamine, Untersuchung 284. — Chemische Bestimmungsmethoden (F. Gstirner) 76 [L].

Wässer, natürliche, Bestimmung von Selen 221.
Waschmittel, Bestimmung, des Gebrauchswertes 227; des Fettsäuregehaltes 448; der Schaumkraft 449.
Wasser, Bestimmung, in Spiritus und seinen Gemischen mit Benzol, Benzin und Trichloräthylen 435; in höheren Alkoholen 239; Schnellbestimmung in Solidulzwischenprodukten 384; Schnellbestimmung des Gehaltes in Seifen und andern organischen Stoffen 446. — Schweres, Gehalt in Wiesbadener Heilquellen 221.
Wasserdichtheit, Bestimmung von Geweben 374.
Wasserglasseifen, Bestimmung des freien Alkalis und der Kieselsäure 227.

Wasserstoff, gleichzeitige Mikrobestimmung neben Kohlenstoff und Sauerstoff bei der Analyse von bituminösen Kohlen und Derivaten 352. — Behandlung und Wägung von Absorptionsröhrchen bei der Mikrobestimmung 351.

Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Anwendung zur Auffindung einiger Kationen der 2. bis 5. Gruppe 129. — Bedeutung in der Milchwirtschaft 216.

Wasserzusatz, Bestimmung in Rahm 220.

Weichmachungsmittel, Prüfung 383.

Wein, Bestimmung kleiner Eisenmengen 221, 222.

Weinessig, Unterscheidung von Verfälschungen 222. — Kennzahlen 149.

Weinsäure, Farbreaktion mit Essigsäureanhydrid und Pyridin 145.

Weißkohl, colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.

Weißmetall, elektrolytische Analyse 197.

Weizen, colorimetrische Bestimmung von Lactoflavin 294.

Whisky, Bestimmung von Methylalkohol 366.

Wiesbadener Heilquellen, Gehalt an schwerem Wasser 221.

Wismut, Reaktion mit Thioharnstoff 127; Nachweis 268, 269; im Gang der qualitativen Analyse 121; kleinster Mengen neben Antimon 132. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; colorimetrisch in Kupfer, Messing und ähnlichen Legierungen 269; elektrolytisch neben Kupfer in Blei-Zink-Erzen 195; in organischen Verbindungen 269.

Wolfram, spektralanalytische Bestimmung 55.

Wolframstähle, Bestimmung von Kupfer 135.

Würzen, Bestimmung von Harnstoff 367.

Xanthogenat-Ion, Mikronachweis 130.

Zellwolle, Nachweis in mercerisierten Mischfloren 375. — Farbstoff-Aufnahmefähigkeit 376. — Kräuselungsmessung 375.

Ziegenmilch, Nachweis von Kuhmilch 219.

Zink, Bestimmung, spektralanalytisch 55; elektrolytisch 200; kleiner Mengen mit Dithizon 202; mit Oxychinolin in Nichteisenlegierungen 201; in Kupfererzen 201; in metallischem Cadmium 202; in biologischen Substanzen 460. — Trennung, von Blei und Kupfer 203; von Kobalt, Nickel und Mangan 204. — Verwendung von Crotonaldehyd zur Verhinderung der Nachfällung auf Kupfersulfid 204. — Nachfällung bei der Fällung mit Anthranilsäure 204.

Zinkbäder, Analyse 205. — Schwefelsaure, chemische Kontrolle 238.

Zink-Natrium-Amalgam, Schnellanalyse 205.

Zinn, Reaktion mit Bordeauxrot 127. — Bestimmung, spektralanalytisch 55; durch Fällung mit Bromwasser aus alkalischer Lösung 105; in organischem Material, besonders in Konserven 357.

Zinnbad, alkalisches, chemische Kontrolle 238.

Zirkon, Bestimmung, spektralanalytisch 55; mit seleniger Säure, auch neben Hafnium 252; in Stählen 209.